

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

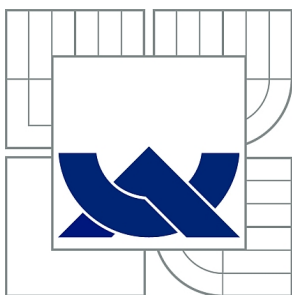
VÝVOJ METODIKY PRO STUDIUM MECHANICKÉ AKTIVACE
CHEMICKÝCH REAKCÍ NA FÁZOVÝCH ROZHRANÍCH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

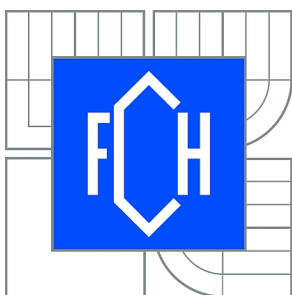
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DAVID MATOUŠEK

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VÝVOJ METODIKY PRO STUDIUM MECHANICKÉ AKTIVACE CHEMICKÝCH REAKCÍ NA FÁZOVÝCH ROZHRANÍCH

DEVELOPMENT OF METHODOLOGY FOR STUDY OF MECHANICAL ACTIVATION OF
CHEMICAL REACTIONS AT PHASE BOUNDARIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DAVID MATOUŠEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. FRANTIŠEK ŠOUKAL, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

| | | |
|-------------------------|---|----------------------------------|
| Číslo bakalářské práce: | FCH-BAK0764/2013 | Akademický rok: 2013/2014 |
| Ústav: | Ústav chemie materiálů | |
| Student(ka): | David Matoušek | |
| Studijní program: | Chemie a chemické technologie (B2801) | |
| Studijní obor: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016) | |
| Vedoucí práce | Ing. František Šoukal, Ph.D. | |
| Konzultanti: | | |

Název bakalářské práce:

Vývoj metodiky pro studium mechanické aktivace chemických reakcí na fázových rozhraních

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- návrh a vývoj techniky vhodné pro provádění mechanické aktivace třením mezi dvěma tělesy typu minerál-kov, minerál-minerál, minerál-polymer
- chemické a strukturní analýzy povrchu mezifázových rozhraní a optimalizace techniky s ohledem na výsledky analýz

Termín odevzdání bakalářské práce: 23.5.2014

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

David Matoušek
Student(ka)

Ing. František Šoukal, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlivu mechanické aktivace na charakter fázového rozhraní u macrodefect-free kompozitů (MDF).

MDF kompozity jsou vysoce perspektivním materiálem na bázi polymer-cement. Jejich největší výhodou jsou vysoké pevnosti v tahu za ohybu (cca 150 MPa). Za těmito pevnostmi stojí vysokosmykové mísení směsi cementu, polymeru vody a plastifikátoru v twin-roll mixeru. Vysokosmykové namáhání vede k mechanické aktivaci reakcí mezi cementem a polymerem a vzniku silných i slabých vazebných interakcí na fázovém rozhraní.

Práce se tedy zabírala vytvořením fázového rozhraní cement-polymer pomocí styku ploch dvou lisovaných tablet – polyvinylalkoholové a monokalciualuminátové. Dále sestavením jednoduché aparatury, která by umožňovala definovat míru mechanické aktivace na tomto fázovém rozhraní. Nejdůležitější část této práce se zaměřovala na analýzu mechanicky aktivovaného rozhraní pomocí XPS.

ABSTRACT

This Bachelor thesis deals with impact of mechanochemical activation on a nature of interphase region in macro-defect-free composites (MDF).

MDF composites are highly perspective material on a polymer-cement basis. The most significant advantage of this material is high flexural strength (cca 150 MPa). High strength is caused by high-shear mixing of mixture of cement, polymer, water and plasticiser in twin-roll mill. High-shear stress leads to mechanical activation of reactions between cement

and polymer and creation of weak or even strong interactions in interphase region.

This work aimed on creation of interphase region by contact of surfaces of two moulded tablets – polyvinyl alcohol and monocalcium aluminate. Next step was construction of simple apparatus, able to define the rate of mechanical activation in interphase region. The most important part of this work concentrated on analysis of activated interphase region by XPS.

KLÍČOVÁ SLOVA

macrodefect-free kompozity, MDF, XPS, mechanická aktivace, vysokosmykové namáhání, fázové rozhraní, polyvinylalkohol, monokalciualuminát

KEYWORDS

macrodefect-free composites, MDF, XPS, mechanochemical activation, high-shear mixing, interphase region, polyvinylalcohol, monocalcium-aluminate

MATOUŠEK, D. *Vývoj metodiky pro studium mechanické aktivace chemických reakcí na fázových rozhraních*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 49 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. František Šoukal, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně ocitovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval vedoucímu své práce Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za odborný dohled při psaní a cenné rady. Velký dík patří také Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za ochotnou pomoc při měření. Dále bych chtěl poděkovat rodině a přítelkyni, a to především za psychickou podporu v průběhu celého studia. Práce vznikla za podpory projektu centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/01.0012.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| 1 ÚVOD | 7 |
| 2 TEORETICKÁ ČÁST | 8 |
| 2.1. Mechanická aktivace chemických reakcí..... | 8 |
| 2.2. Kompozity polymeru a cementu | 9 |
| 2.2.1. Polymerem impregnované cementové materiály | 9 |
| 2.2.2. Polymerem modifikované cementové materiály | 9 |
| 2.3. Macrodefect-free kompozity (MDF)..... | 10 |
| 2.3.1. Historie MDF kompozitů | 10 |
| 2.3.2. Vlastnosti MDF kompozitů | 10 |
| 2.3.3. Mikrostruktura MDF kompozitů | 11 |
| 2.3.3.1. Nehydratovaná cementová zrna | 12 |
| 2.3.3.2. Polymerní oblast..... | 13 |
| 2.3.3.3. Mezifázová oblast | 13 |
| 2.3.4. Odolnost MDF proti vlhkosti, smršťování | 14 |
| 2.3.5. Příprava MDF kompozitů..... | 15 |
| 2.3.5.1. Předmíchání..... | 17 |
| 2.3.5.2. Vysokosmykové zpracování | 17 |
| 2.3.5.3. Formování | 17 |
| 2.3.5.4. Tuhnutí a tvrdnutí..... | 18 |
| 2.3.6. Aplikace MDF..... | 18 |
| 2.4. Hlinitanový cement | 18 |
| 2.4.1. Suroviny a výroba | 18 |
| 2.4.2. Chemické a mineralogické složení..... | 19 |
| 2.4.3. Hydratace CAC | 20 |
| 2.4.4. Aplikace CAC | 20 |
| 2.5. Polyvinylalkohol | 21 |
| 2.5.1. Vlastnosti PVAI..... | 21 |
| 2.5.2. Příprava | 21 |
| 2.5.3. Aplikace | 21 |
| 2.6. Rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS/ESCA) | 22 |
| 2.6.1. Princip XPS | 22 |
| 2.6.2. Instrumentace | 22 |
| 2.6.3. Zpracování dat..... | 24 |

| | | |
|-------------|--|-----------|
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 25 |
| 3.1. | Použité chemikálie..... | 25 |
| 3.1.1. | PVAI GOHSENOL GH-17S | 25 |
| 3.1.2. | CaO p.a..... | 25 |
| 3.1.3. | Al ₂ O ₃ – NABALOX NO 325 | 25 |
| 3.2. | Použité přístroje | 26 |
| 3.2.1. | Rentgenový difraktometr Empyrean | 26 |
| 3.2.2. | Rentgenový fotoelektronový spektrometr AXIS Ultra DLD | 27 |
| 3.3. | Příprava vzorků | 28 |
| 3.3.1. | PVAI tableta | 28 |
| 3.3.2. | CA tableta..... | 29 |
| 3.4. | Proces mechanické aktivace na fázových rozhraních | 32 |
| 3.4.1. | Popis aparatury..... | 32 |
| 3.4.2. | Provedení experimentu mechanické aktivace na fázových rozhraních | 33 |
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 35 |
| 4.1. | XRD analýza | 35 |
| 4.2. | XPS | 35 |
| 4.2.1. | Výsledky XPS u neaktivovaných vzorků | 35 |
| 4.2.2. | Analýza aktivovaných CA tablet..... | 36 |
| 4.2.3. | Analýza aktivovaných PVAI tablet | 41 |
| 4.2.4. | Souhrn | 42 |
| 5 | ZÁVĚR..... | 44 |
| 6 | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 45 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ..... | 49 |

1 ÚVOD

MDF kompozity jsou již 30 let předmětem zájmu mnoha výzkumných týmů. Potenciál těchto organicko-anorganických kompozitních materiálů spočívá především v neobyčejně vysokých pevnostech v tahu za ohybu. Proto jsou MDF kompozity potenciálně využitelné např. ve stavebnictví při speciálních aplikacích, ale také v mnoha jiných odvětvích.

Za vlastnostmi látek vždy stojí především jejich složení a struktura. Stejně tomu je u MDF kompozitů. Jejich skvělé mechanické vlastnosti jsou pravděpodobně důsledkem silných i slabých vazebných interakcí mezi polymerem a cementem. Vznik těchto interakcí je u MDF kompozitů výrazně podpořen mechanickou aktivací. V odborných databázích lze dohledat mnoho studií, teoreticky objasňujících interakce na fázovém rozhraní polymer-cement.

Náplní této práce, kromě literární rešerše k tématu MDF kompozitů, je praktické studium mezifázových rozhraní v těchto materiálech. Způsob, jakým lze tato rozhraní studovat, spočívá v umělém vytvoření mezifázového rozhraní a následné mechanické aktivaci reakcí mezi oběma fázemi. Složení vzniklých mezifázových rozhraní pak lze pozorovat vhodnými analytickými technikami.

Cílem této práce je tedy uměle vytvořit mezifázové rozhraní mezi cementem a polymerem a sestavit aparaturu pro mechanickou aktivaci chemických reakcí na fázových rozhráních, která by umožňovala definovat míru této mechanické aktivace. Dalším cílem je studium charakteru mezifázového rozhraní v závislosti na míře mechanické aktivace, za účelem nalezení optimálních aktivačních podmínek.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Mechanická aktivace chemických reakcí

Mechanická aktivace je děj, používaný lidstvem tisíce let. Ve starověkém Egyptě byla mechanická aktivace používána ke zlacení předmětů v kobkách faraonů. Egypťané ke zlacení používali zlatý amalgám, ze kterého odstraňovali rtuť třením. Dalším příkladem je výroba platinových předmětů inckou civilizací nebo výroba elementární rtuti ve starověkém Řecku (z rumělky třením v hmoždíři s mědí). Paradoxem je, že moderní vědě je tento jev známý až od konce 80. let minulého století, kdy byly publikovány první články na téma mechanické aktivace. [1] Roku 1984 formuloval základní teze mechanické aktivace Heinicke [2], a tím dal vzniknout mechanochemii jako samostatnému odvětví chemie. Mechanochemie je věda zabývající se chemickými a fyzikálně-chemickými změnami látek, způsobenými mechanickou energií. Důležitým odvětvím mechanochemie je tribochemie, zaměřující se především na aktivaci chemických reakcí třením v mlecích zařízeních.

Mechanická aktivace je komplexní proces, který lze z chemického hlediska jednoduše popsat jako dodávání energie mechanickým namáháním látek. Tato energie deformuje geometrii molekul a mění tak relativní energie molekulových orbitalů. Tím dochází k posunu energetických bariér reakcí. Mechanická síla tedy může být užitečným nástrojem pro aktivaci chemických reakcí. [4]

Mechanickým působením na pevné látky dochází k následujícím procesům: [3]

- rozměňování částic
- zvětšování specifického povrchu částic
- narušení krystalických struktur a vznik defektů
- fázové změny polymorfních materiálů
- chemické reakce – rozklad, iontová výměna, redoxní děje, vznik komplexů atd.

Tyto procesy byly zprvu přisuzovány vzniku tepla při tření povrchů dvou pevných látek. Nicméně Carey Lea objevil určité odlišnosti mechanochemických procesů od termálních. [3] Tyto odlišnosti zkoumal např. Ptáček a kol. [51] Při intenzivním mletí mastku a jeho následné tepelné úpravě do 800°C zjistil, že dochází ke vzniku dehydroxylované rentgenově-amorfní fáze, později nazvané jako meta-mastek (stejný vztah k mastku jako má metakaolin ke kaolinu). Výsledkem tedy je, že meta-mastek může vzniknout pouze mechanickou cestou, nikoliv tepelnou, kdy je dehydroxylace spojená s tvorbou enstatitu.

Při vzájemném tření dvou pevných látek dochází na jejich povrchu ke složitým transformacím; mechanická energie narušuje řád krystalové struktury za vzniku trhlin a nových povrchů. V místě kolizí povrchů jsou pevné látky deformovány nebo dokonce tají. Vznikají horká místa, kde mohou molekuly dosáhnout vibračních excitací vedoucích k zániku vazeb a chemickým změnám. Tyto změny probíhají v tzv. fázi plazmy v časech 10^{-7} s, přičemž zde nenastane termodynamická rovnováha. Další fáze je tzv. postplazmatická a trvá min. 10^{-6} s. Během ní dochází k relaxačním procesům za současného uvolnění energie. Tato fáze je zodpovědná za velké množství vzniklých produktů. Energie akumulovaná v defektech krystalové struktury může některé chemické procesy zpomalovat. [2, 3]

V praxi je mechanická aktivace uplatňována např. v extraktivní metalurgii (uvolnění kovů ze sulfidických rud pomocí ultra-jemného mletí), organických syntézách, materiálovém inženýrství (např. mechanické legování), zemědělství (mechanická aktivace hnojiv), farmacii (zlepšování rozpustnosti léčiv) atd. [5]

2.2. Kompozity polymeru a cementu

Pomocné příměsi cementu působí chemicko-fyzikálně na cementový tmel a vylepšují konkrétní vlastnosti tohoto tmelu tak, aby bylo snazší její zpracování. Mohou také působit na vzniklý beton a ovlivňovat jeho výsledné vlastnosti. Pomocnými aditivami mohou být plastifikátory (redukuje množství záměsové vody), superplastifikátory (extrémně redukuje množství záměsové vody, až dochází k tzv. ztekucení), akcelerátory (urychlují tuhnutí), retardéry (zpomalují tuhnutí), provzdušňující příměsi, barevné příměsi, hydrofobizační příměsi aj.

Jednou z významných pomocných příměsí jsou i polymery jako např. PVAI, PMMA, PS, PVAc, HPMC, PAM a PPG. Z anorganických polymerů je používán polyfosfát sodný.

Podle role, jakou polymer v látce zastává, lze dělit sloučeniny cementu s polymerem na několik skupin.

2.2.1. Polymerem impregnované cementové materiály

Polymer lze použít jako výplň pórů, na povrchu již vytvrzeného cementu. Jednou z možností, jak impregnovat cementové materiály polymerem, je pokrýt povrch cementu polymerním prekurzorem s nízkou viskozitou, který se dostane do vnitřku pórů a následně je zpolymerován. Další možností je pokrýt povrch roztokem polymeru a odpařit rozpouštědlo za vytvoření polymerní vrstvy. Výsledkem je tedy vytvrzený cementový základ s původními póry, vyplněnými polymerem. Pro tyto účely je nejčastěji používán PMMA a PS. Lze využít i síťovacích činidel pro úpravu vlastností polymeru.

Vzniklé materiály označované jako PoIC (polymer impregnated cements) jsou pevnější a odolnější vůči chemickým vlivům a mrazu. Nevýhodami je větší křehkost a nižší tepelná stabilita. [6, 7]

2.2.2. Polymerem modifikované cementové materiály

U polymerem modifikovaných cementů PoMC (polymer modified cements) je dispergován polymer (PVAc, PVC, epoxid, PA, latex aj.) přimíchán k cementové pastě za vzniku kombinovaného polymer-cementového systému. Po vytvrzení vzniká napříč materiálem trojrozměrná polymerní síť, která je propojená s trojrozměrnou strukturou vytvrzené cementové pasty. Počáteční rychlost hydratace cementu může být zpomalena polymerem, který vytváří difúzní bariéru kolem nezhydratovaných cementových zrn. Tento útlum růstu hydratačních produktů zlepšuje fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálu jako je pevnost, plasticita, adhezivní vlastnosti a odolnost vůči mrazu, vodě a chemickým vlivům. [6, 7]

2.3. Macrodefect-free kompozity (MDF)

MDF kompozity jsou zvláštním případem kompozitů polymeru a cementu. Jak název napovídá, jedná se o kompozity prosté makrodefektů. Metodika přípravy MDF kompozitů je obdobná jako u PoMC, ale při přípravě dochází k posílení interakcí polymer-cement pomocí vysokosmykového mísení. Jinými slovy je dosaženo vyšších pevností materiálu díky mechanicky aktivovaným chemickým reakcím. V odborné literatuře lze tyto materiály najít také pod názvem macrodefect-free cementy, organocementové kompozity, polymer-cementové kompozity nebo vysokopevnostní cement-polymer kompozity. [6, 7, 8]

2.3.1. Historie MDF kompozitů

Historie MDF kompozitů se datuje od roku 1981, kdy Birchall a kol. z Imperial Chemical Industries [9] připravili kompozitní materiál z PVAc-PVAI kopolymeru a CAC. Tyto materiály vykazovaly nízkou poréznost a neobyčejně vysoké pevnosti v tlaku za ohybu (70 MPa) oproti klasickým betonům (20 MPa). To dalo vzniknout hypotéze, že za nízké ohybové pevnosti betonů může přítomnost pórů v jejich struktuře.

Z počátku byla chybně vysvětlována funkce polymeru v MDF kompozitech. Bylo předpokládáno, že polymer slouží pouze jako výplň pórů a je tedy tzv. reologickým modifikátorem. Pozdější studie dokázaly, že velký vliv na výsledné pevnosti MDF kompozitů mají vazebné interakce mezi polymerem a cementem (současný pohled na funkci polymeru viz kapitola 2.3.3.). [10]

Za 30 let, co nám jsou MDF kompozity známy, byly optimalizovány jejich přípravné metody za účelem dosažení požadovaných vlastností, jako jsou např. výsledná pevnost a elasticita. Nicméně dodnes nebylo možné aplikovat MDF v praxi v širším měřítku (viz kapitola 2.3.6.).

2.3.2. Vlastnosti MDF kompozitů

Tab. 1 Vlastnosti MDF kompozitů: [7]

| | |
|---------------------------------------|--|
| Pevnost v tahu za ohybu | 150 – 200 MPa |
| Pevnost v tlaku | 300 MPa |
| Youngův modul pružnosti | 50 GPa |
| Faktor kritického napětí | $3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ |
| Poissonův poměr | 0,2 |
| Hustota | $2\,500 \text{ kg/m}^3$ |
| Koeficient tepelné roztažnosti | $9,7 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{K}$ |

Jak již bylo zmíněno, největším pozitivem MDF kompozitů jsou jejich výborné mechanické vlastnosti (viz tab. 1). Vysoké pevnosti v tahu za ohybu platí obecně pro všechny MDF kompozity, i když se mohou dosti lišit v závislosti na druhu a množství jednotlivých komponent použitých při výrobě. Nejvyšších pevností dosahují MDF kompozity připravené z CAC a PVAI. Tyto výsledné pevnosti v kombinaci s hustotou srovnatelnou s běžnými cementy dělají z MDF kompozitů výjimečný materiál. Z tabulky č. 2 jsou patrné dobré mechanické vlastnosti MDF kompozitů ve srovnání s jinými materiály.

Tab. 2 Vlastnosti materiálů: [11]

| Materiál | Hustota [g/cm³] | Pevnost v ohybu [MPa] | Youngův modul [GPa] |
|-----------------|---------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| MDF kompozit | 2,3 – 2,5 | >150 | 40 – 45 |
| OPC | 2,3 | 5 – 10 | 20 – 25 |
| Ocel | 7,8 – 8,1 | – | 210 |
| Hliník | 2,7 | 150 – 400 | 70 |
| Sklo | 2,5 | 70 | 70 |
| Dřevo | 1,0 | 100 | 10 |

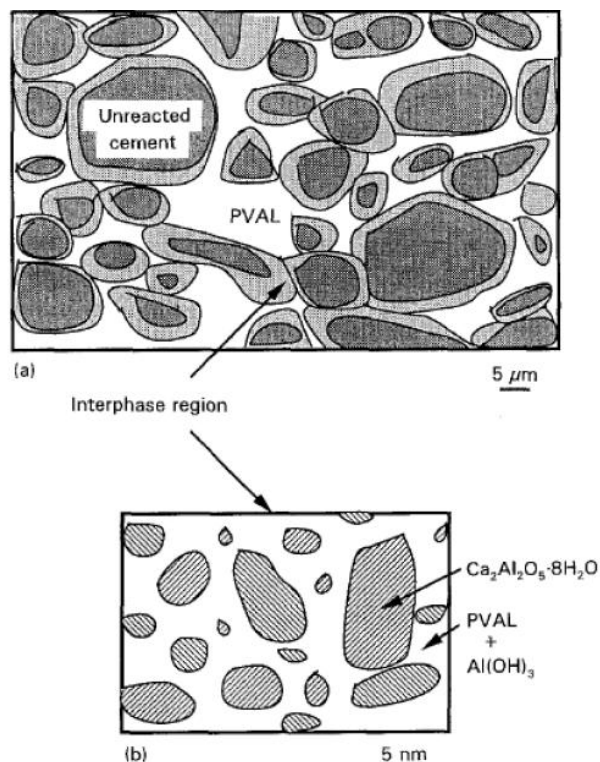
Největší nevýhodou MDF kompozitů je jejich nízká odolnost vůči vlhkosti, kdy dochází k bobtnání polymeru a hydrataci cementu, což má za následek výraznou ztrátu pevnosti (viz kapitola 2.3.4.).

2.3.3. Mikrostruktura MDF kompozitů

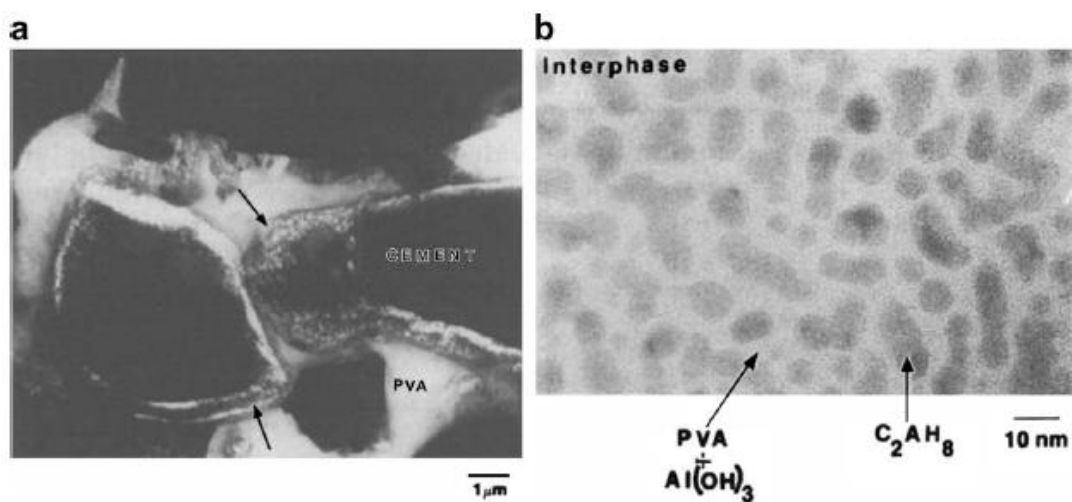
Za dobrými mechanickými vlastnostmi MDF kompozitů stojí mikrostruktura. Za vznik mikrostruktury jsou odpovědné jednotlivé procesy, kterými suroviny projdou.

Strukturu MDF kompozitů lze brát jako nezreagovaná cementová zrna obalená v hydratovaném cementovém materiálu a pevně usazená pomocí síťovacích procesů v trojrozměrné polymerní matici, jak je znázorněno na obr. 1. Toto uspořádání potvrzují četné studie (viz SEM snímky na obr. 2). Vše je těsně uspořádáno – ve struktuře se tedy nenachází makropóry a jiné defekty v měřítku μm . Strukturu lze rozdělit na tři oblasti: [12, 13]

- nehydratovaná cementová zrna
- polymerní oblast
- mezifázová oblast



Obr. 1 Schéma mikrostruktury MDF kompozitů [14]



Obr. 2 Mikrostruktura MDF – SEM [15]

2.3.3.1. Nehydratovaná cementová zrna

Při přípravě MDF kompozitů se volí takové složení surovinové směsi, aby bylo dosaženo nízkých poměrů w/c. Důsledkem stechiometrického nedostatku vody je to, že se nezhydratuje všechen cement. Ve struktuře se tak nachází nezreagovaná cementová zrna. Snížená odolnost materiálu proti vlhkosti je částečně dána právě výskytem těchto zrn. Nehydratovaná zrna vytváří neustálou spotřebou vlhkosti na svou hydrataci kladný gradient koncentrace vody směrem k nehydratovaným zrnům. Tento gradient je hnací silou dalšího prostupu vlhkosti do materiálu (viz kapitola 2.3.4.). [16]

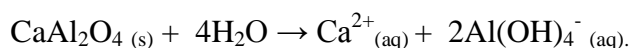
2.3.3.2. *Polymerní oblast*

Objemná polymerní fáze je tvořena ze zesíťovaných polymerů. Polymery vytváří složitou a kontinuální trojrozměrnou síť napříč materiálem. Polymery jsou hygroskopické stejně jako mezifázová oblast, což umožňuje transport vlhkosti až k nehydratovaným zrnům. Tato oblast je nejvíce zodpovědná za špatnou odolnost proti vlhkosti (viz kapitola 2.3.4). [13]

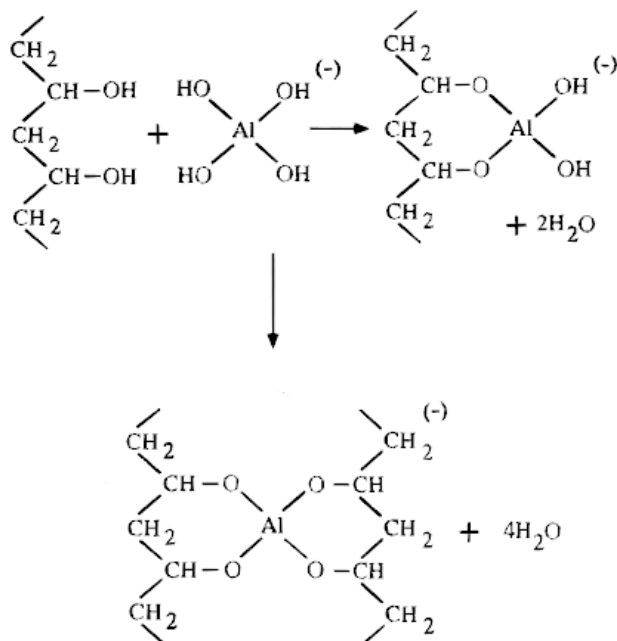
2.3.3.3. *Mezifázová oblast*

Mezifázová oblast je amorfní a vzniká v důsledku interakcí cementu s polymerem. Hraje nejdůležitější roli ve výsledných vlastnostech MDF kompozitu. Nukleární magnetickou rezonancí CAC–PVAc/PVAI MDF kompozitu bylo zjištěno, že jsou zde anionty disociovaných funkčních skupin polymeru (především hydroxylový ion $-RO^-$ a karboxylový ion $-ROO^-$) síťovány pomocí kationtů hliníku. [17] Vznikají tak zesíťované struktury, neboli polymer-anorganická matrice. Vápenaté a hlinité kationty se vyskytují v mezifázové oblasti jako produkty hydratace cementu. Hlinité kationty se za vyššího pH, charakteristického pro cementy vyskytují ve formě $Al(OH)_4^-$ a vápenaté ionty ve formě Ca^{2+} . Polymerní řetězce jsou síťovány častěji ionty hlinitými. Ovšem vliv iontů vápenatých na výsledné vlastnosti, a tudíž i mikrostrukturu interfáze, byl dokázán. Bylo prokázáno, že PAA je snáze síťován pomocí Ca^{2+} iontů [19], a naopak PVAI popř. PVAc silněji interaguje s Al^{3+} ionty. OPC, který má vyšší podíl vápenatých oxidů se tedy používá v kombinaci s PAA. CAC se používá s PVAI, PVAc nebo jejich kopolymery. [7, 8, 13] Kromě atomových vazeb hrají svoji roli v mikrostruktuře také vazby molekulární – Van der Waalsovy síly. [19]

Hydratace CA (hlavní složky CAC) probíhá dle následující rovnice:

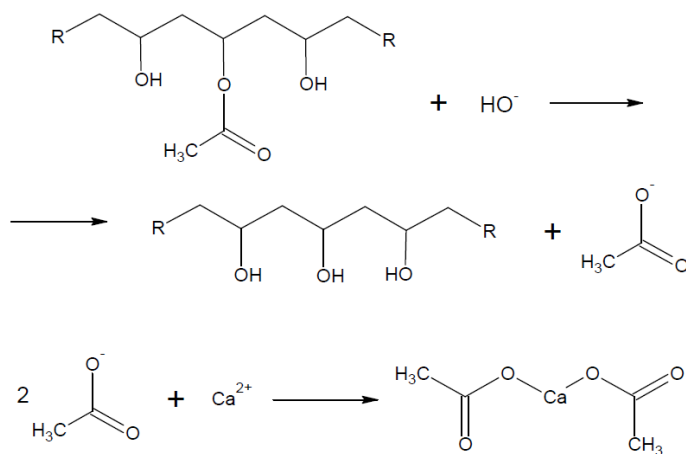


Následně dochází k polykondenzaci PVAI řetězců pomocí tetrahydroxohlinitanového komplexu dle obr. 3.



Obr. 3 Polykondenzace PVAI řetězců [20]

Pokud je jako polymerní složka použit PVAc, popř. PVAI-PVAc kopolymer, dochází k alkalické hydrolýze za odštěpení acetátových skupin a jejich vysrážení s Ca^{2+} ionty za vzniku acetátu vápenatého (viz reakční schéma na obr. 4). [7]



Obr. 4 Vznik acetátu vápenatého [7]

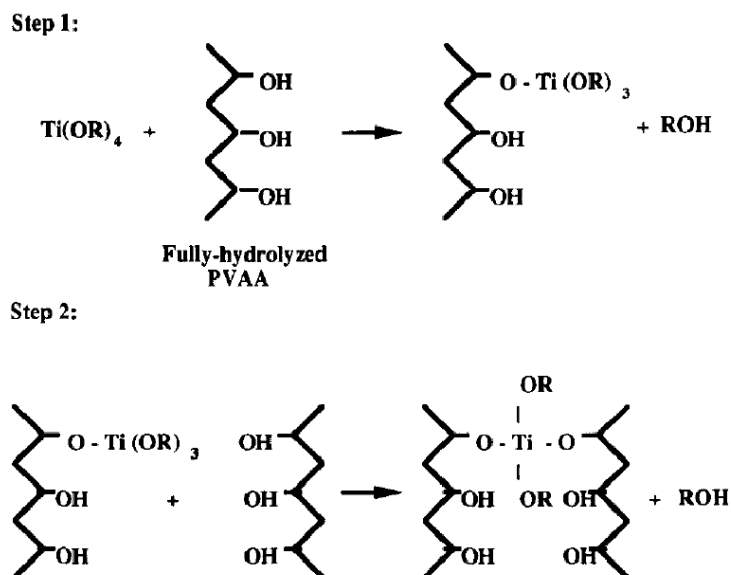
Elektronovým mikroskopem bylo pozorováno, že vzniklá organo-anorganická směs, sestávající ze zreagovaného polymeru a z hydratovaného cementu, obaluje nehydratovaná cementová zrna (viz obr. 2 vpravo). [21]

2.3.4. Odolnost MDF proti vlhkosti, smršťování

Nízká odolnost MDF kompozitů proti vlhkosti je největší nevýhodou těchto materiálů. Voda vnikne do polymerní oblasti a způsobuje zde bobtnání polymeru. Dochází ke pnutí ve struktuře, což má za následek rozpad organické fáze. Navíc voda významně ovlivňuje i interakce v mezifázové oblasti, která nejvíce rozhoduje o výsledných pevnostech materiálu. Následkem vstupu vlhkosti do struktury je dodatečná hydratace nehydratovaných cementových zrn [16]. Podle Santose a kol. [19] hraje hlavní roli v pevnostních ztrátách zánik krátkovazebných Van der Waalsových sil kvůli silnějším acido-bazickým interakcím vody a polymeru. Odolnost MDF kompozitů vůči vlhkosti lze vylepšit několika způsoby:

- Vhodná volba surovin – CAC je v MDF kompozitech všeobecně hůře odolný vůči vlhkosti a lze jej tedy nahradit odolnějším OPC nebo SAFB. [22] Santos a kol. zkoušeli používat PVAI různých stupňů hydrolýzy a různých molekulových hmotností. Zjistili, že nejvyšší odolnost ve vlhkém prostředí vykazují MDF kompozity z polymeru s nízkým stupněm hydrolýzy a nízkou molekulovou hmotností. Důvodem je pravděpodobně nízký obsah polymeru ve výsledném materiálu. [19]
- Tepelná úprava polymerní fáze – málo odolná polymerní fáze je rozložena vysokou teplotou (500 °C), a následně je do jeho struktury začleněn tepelně odolný polymer. [13, 25]

- Použití síťovacích činidel – síťovací činidla slouží ke ztuhnutí polymerní fáze, a tím je struktura polymeru méně přístupná pro vodu. Dochází ke snížení absorpce vlhkosti z okolí a ke snížení degradace materiálu vlivem vlhkosti. Největší potenciál vykazují organotitaničitá činidla, která síťují PVAI dle obr. 5. [24]



Obr. 5 Síťování PVAI [24]

- In situ polymerace – při přípravě MDF kompozitu je namísto polymeru použit jen polymerní prekurzor a aktivační činidlo, které během hydratace cementu započne polymeraci. MDF kompozit z AAM monomeru s OPC nebo SAC nevykazoval pokles pevnosti ani po čtyřměsíční expozici ve vodě. [13]
- Redukce množství nezreagovaných zrn – přidáním inertní výplně při homogenizaci směsi nebo zvýšení obsahu polymeru. [16]
- Změna podmínek při tuhnutí a tvrdnutí MDF kompozitu.

Smršťování MDF kompozitů je složitý proces spojený se změnami struktury způsobenými dehydratací polymeru. Vlhkost z polymeru je absorbována nezhydratovanými cementovými zrny.[26] U MDF kompozitů z hlinitanového cementu a PVAI je objemová ztráta cca 10 %.

2.3.5. Příprava MDF kompozitů

Hlavními složkami pro přípravu MDF kompozitů dle Birchalla jsou voda, cement, polymer a glycerol. Procentuální zastoupení jednotlivých složek viz tab.3. Glycerol se do směsi přidává jako plastifikátor, ke zlepšení zpracovatelnosti cementové pasty. Nejčastěji používaným cementem je CAC, neboli cement s obsahem kolem 70 % Al_2O_3 (optimální vlastnosti má cement s obchodním označením Secar 71 od firmy Lafarge). Jako polymer se v kombinaci s hlinitanovým cementem používá PVAI (např. Gohsenol KH-17s od firmy Nippon). [13] V odborné literatuře dohledané kombinace cementů s polymery, použité v minulosti pro přípravu MDF kompozitů, jsou k nalezení v tabulce č. 4.

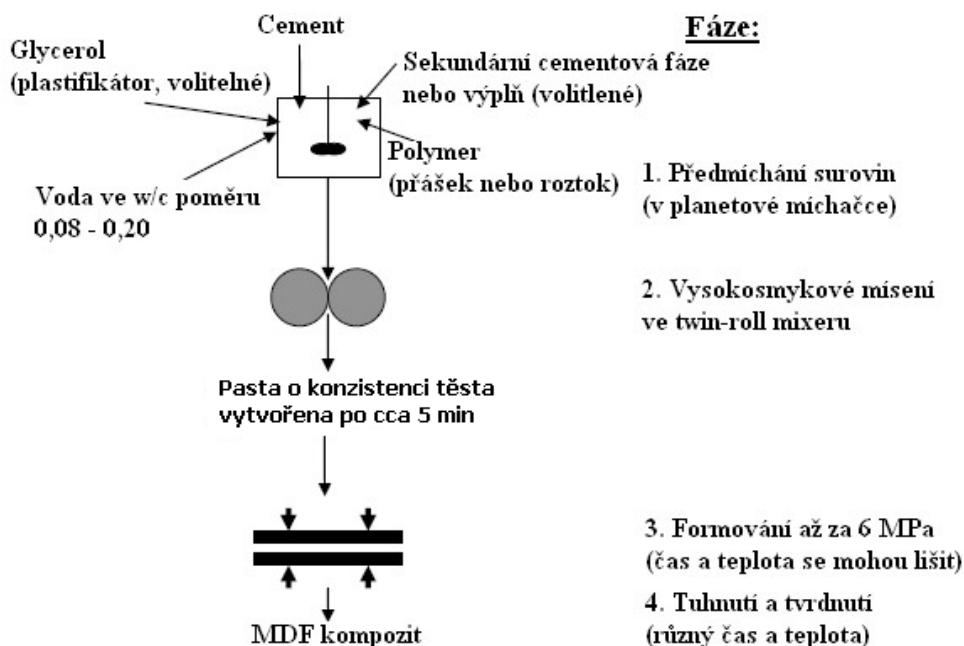
Tab. 3 Procentuální zastoupení složek k výrobě MDF kompozitu dle Birchalla: [7]

| | |
|---------------------------|-----------------|
| anorganický cement | 75 – 85 % hm. |
| organický polymer | 5 – 10 % hm. |
| voda | 8 – 15 % hm. |
| glycerol | 0,3 – 0,6 % hm. |

Tab. 4 Použité kombinace polymer/cement při výrobě MDF kompozitu: [13]

| Autor | rok | polymer | cement | w/c poměr |
|-----------------|------|---|---|--------------------------------|
| Mojumdar | 2006 | BA/AN, škrob, rozpustný PP | OPC, SAFB, Al ₂ O ₃ směsi | 0,2 |
| Birchall a kol. | 1994 | PVAA, 0,1% glycerol | CA (Secar 71) | 0,0167 |
| Mojumdar | 2004 | PBA, SACP, PP | OPC, SAFB, Al ₂ O ₃ směsi | 0,08-0,2 |
| Zhihong a kol. | 2003 | AAM – monomer a modifikátor | OPC, SAC | cca 0,195 |
| Drábik a kol. | 2001 | HPMC, PP _(aq + s) | SAFB:OPC; 85:15 | 0,2 |
| Shafer a kol. | 1989 | PVA, novolakové epoxidy | CAC | 0,115 + tepelná úprava |
| Titchell | 1991 | PVAI, HPMC | OPC, CAC | - |
| Pushpalal | 1997 | fenolová pryskyřice – monomer a modifikátor | High AC | 0,01 – voda generována in situ |

Proces přípravy má specifické požadavky na instrumentaci, jelikož je nutné mechanicky aktivovat vazebné interakce mezi polymerem a cementem. Obecně je příprava složena ze čtyř kroků – viz obr.6.



Obr. 6 Schéma přípravy MDF kompozitu [13]

2.3.5.1. Předmíchání

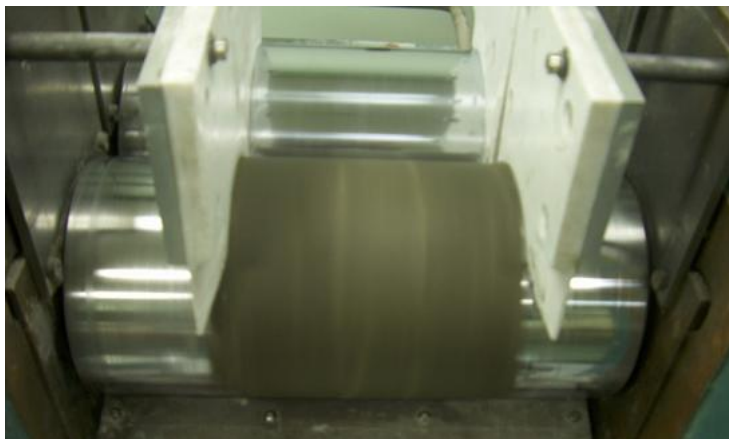
Předmíchání surovin před samotným vysokosmykovým zpracováním je nutností. Při tomto procesu dojde k zevrubnému promíchání jednotlivých složek, homogenizaci a vzniku vlhké, drolivé směsi. Proces probíhá v konvenčních nízkosmykových mísičích.

2.3.5.2. Vysokosmykové zpracování

Druhá fáze přípravy MDF kompozitů vyžaduje tzv. twin-roll mixer (viz obr. 7). Jedná se o zařízení navržené Birchall a kol. [9] a zdokonaleno Russelem [27]. Twin-roll mixer je tvořen ze dvou vodorovných souosých válců, které se pohybují různou rychlostí kolem své osy v opačných směrech. Předmíchaná směs je opakovaně vnášena do mezery mezi válci, dokud nedojde k přichycení směsi k pomalejšímu z válců. Hmota je poté obvykle po dobu 5 minut namáhána za vzniku kompaktního těsta.

Tento proces je nejdůležitější částí přípravy, jelikož zde dochází vlivem vysokých smykových rychlostí (až 1000 s^{-1} [27]) k mechanické aktivaci chemických reakcí mezi hydratovaným polymerem a cementovými zrny (viz polykondenzace PVAI řetězců). Při tom dochází ke vzniku gelového povlaku, který napomáhá k dosažení velmi těsného uspořádání struktur a vzniku husté matrice prosté makroskopických defektů. [28] Polymer potlačuje hydrataci cementu a váže na sebe hydratační produkty, čímž vzniká důležité mezifázové rozhraní (viz mikrostruktura).

Smykové rychlosti určují míru interakcí a tím i výsledné vlastnosti MDF kompozitu. S rostoucími rychlostmi roste i teplota jako důsledek tření materiálu. Je tedy nutné válce chladit za účelem dosažení co nejvyšších smykových rychlostí do doby vzniku kompaktní pasty.



Obr. 7 kompaktní hmota na twin-roll mixeru [10]

2.3.5.3. Formování

MDF kompozit je vyjmut z twin-roll mixeru a je formován za poměrně nízkých tlaků (kolem 6 MPa). Formovat kompaktní pastu můžeme kalandrováním nebo lisováním mezi dvěma deskami. Formováním dochází k ještě těsnějšímu uspořádání částic (redukce objemu na 60 – 70 %). Pokud je pasta formována za vyšších teplot, urychlí se tuhnutí materiálu. [13, 26]

2.3.5.4. Tuhnutí a tvrdnutí

Tuhnutí a tvrdnutí může probíhat na vlhkém vzduchu v peci za zvýšené teploty nebo za teploty laboratorní. Sušení za zvýšené teploty vylepšuje výsledné vlastnosti cementu. [30]

2.3.6. Aplikace MDF

Jak již bylo zmíněno v předešlých kapitolách, MDF kompozity mají velký potenciál pro uplatnění v praxi. Největší překážkou v jejich průmyslové výrobě je především ekonomické hledisko velkovýroby. Produkce MDF kompozitů ve velkém měřítku je vzhledem k jejich náročnosti na specifické přístrojové vybavení (twin-roll mixer, sušárna, extrudér, kalandr atd.) nevýhodná. Horší je také použitelnost MDF kompozitů ve srovnání s jinými používanými materiály, jako jsou plasty (lepší tvarovatelnost), keramika (lepší tepelná odolnost) či kovy (vyšší modul pružnosti). Potenciál MDF kompozitů spočívá zejména ve speciálních aplikacích. [13] Potenciální využití MDF kompozitů můžeme hledat ve: [31]

- stavebnictví - střešní tašky, žáruvzdorné materiály, kanalizace, nosné konstrukce mostů, okenice, materiály pro zvukovou a tepelnou izolaci
- chemickém průmyslu - nádoby na chemikálie odolné vůči korozi, olejové nádoby
- strojírenství - náhrada konstrukční oceli, tiskařské válce, materiál pro opravu kovových forem, výfuky, trubky, rukojeti pro železné nádoby
- dopravě – výroba kol, konstrukce letadel, motorek, jachet, lodních palub, vlaků, brzdové destičky, palety
- elektrotechnice – izolační materiál, vrtule v generátorech, úložiště pro rotor
- ostatní aplikace – hračky, chladicí a žáruvzdorné boxy, zubní náhrady, informační tabule aj.

2.4. Hlinitanový cement

CAC je hydraulickým pojivem se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého. Zvýšený obsah hlinitanů má za následek specifické vlastnosti tohoto typu cementu. Proto je hlinitanový cement řazen mezi cementy speciální. Specifickými vlastnostmi jsou: [32]

- pomalé počáteční tuhnutí, následované rychlým tvrdnutím (za 12 – 24 hod. dosahuje stejných pevností jako OPC po 28 dnech)
- vysoké konečné pevnosti (60 – 100 MPa), které však zpravidla po čase klesají vlivem konverze
- velké množství uvolňovaného hydratačního tepla
- vysoká odolnost vůči uhličitánům a síranům, nízká odolnost vůči alkalickým roztokům
- s rostoucím obsahem Al_2O_3 roste odolnost proti zvýšeným teplotám

2.4.1. Suroviny a výroba

Východzími surovinami pro výrobu CAC jsou bauxit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a vápenec (CaCO_3) v poměru 1:1. Suroviny mají obsahovat málo SiO_2 , aby byl potlačen vznik většího množství C_2AS a C_2S . [32]

Nejčastěji se CAC vyrábí tavením rozdrcených (nikoliv jemně rozemletých) surovin v plamenné nebo elektrické obloukové peci při teplotách kolem 1600 °C. Na rozdíl od OPC se má produkt ochlazovat pomalu, aby vzniklo žádané mineralogické složení. Redukčním tavením lze podstatně snížit obsah oxidů Fe, kdy se tyto oxidy vyloučí a separují jako elementární Fe. Jiným výrobním způsobem je pálení briket nebo granulí, zhotovených z jemně mleté směsi surovin v rotační peci při teplotách okolo 1 250 °C.

Produkt žárového zpracování se rozmílá na práškový cement. Požadavky na jemnost mletí jsou zde stejné nebo mírnější, než u OPC, neboť produkt je ve styku s vodou reaktivnější. [32]

2.4.2. Chemické a mineralogické složení

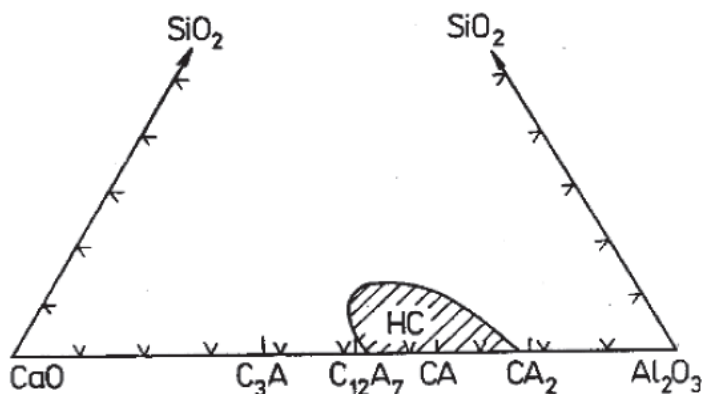
CAC mohou mít různé zastoupení jednotlivých oxidů (viz tab. 5). Obecně platí, že nejhojněji zastoupené jsou oxidy Al_2O_3 a CaO . Hlinitanové cementy s obsahem Al_2O_3 okolo 80% a vyšším jsou označovány za vysokohlinitanové cementy. Naopak cementy s obsahem Al_2O_3 okolo 60% a nižším jsou označovány za nízkohlinitanové. Čím vyšší obsah Al_2O_3 , tím světlejší barvu cement má.

Tab. 5 Chemická složení CAC (hm. %): [33]

| Typ cementu | Al_2O_3 | CaO | $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ | FeO | SiO_2 | TiO_2 | MgO | $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ | SO_3 |
|--|-------------------------|--------------|------------------------------------|--------------|----------------|----------------|--------------|--|---------------|
| CIMENT FONDU* | 38 - 40 | 37 - 39 | 15 - 18 | 3 - 6 | 3 - 5 | 2 - 4 | < 1,5 | < 0,4 | < 0,2 |
| 40 % hlinitanů | 40 - 45 | 42 - 48 | < 10 | < 5 | 5 - 8 | ≈ 2 | < 1,5 | < 0,4 | < 0,2 |
| 50 % hlinitanů | 49 - 55 | 34 - 39 | < 3,5 | < 1,5 | 4 - 6 | ≈ 2 | ≈ 1 | < 0,4 | < 0,3 |
| 50 % hlinitanů (snížený obsah Fe) | 50 - 55 | 36 - 38 | < 2 | < 1 | 4 - 6 | ≈ 2 | ≈ 1 | < 0,4 | < 0,3 |
| 70 % hlinitanů | 69 - 72 | 27 - 39 | < 0,3 | < 0,2 | < 0,8 | < 0,1 | < 0,3 | < 0,5 | < 0,3 |
| 80 % hlinitanů | 79 - 82 | 17 - 20 | < 0,25 | < 0,2 | < 0,4 | < 0,1 | < 0,2 | < 0,7 | < 0,2 |

*typ hlinitanového cementu pod ochrannou známkou firmy Kerneos

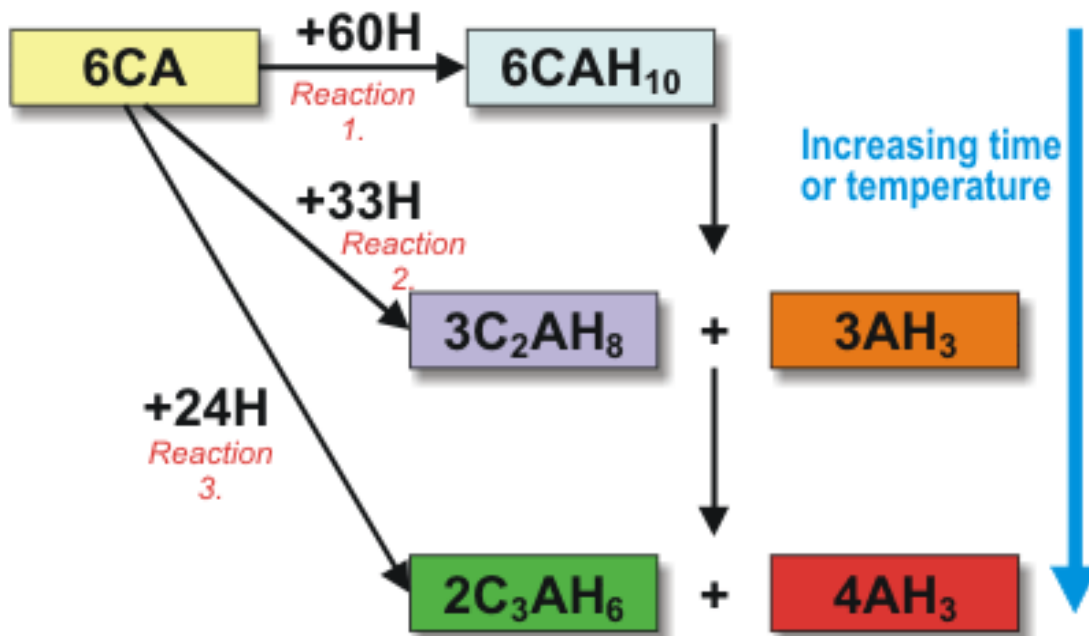
Co se týče mineralogického složení, je v CAC nejhojněji zastoupen CA (zodpovědný za hydraulickou aktivitu a vysoké pevnosti). Další tvoří C_{12}A_7 a CA_2 (zodpovědný za dobré tepelné vlastnosti). Nežádoucí je obsah minerálů obsahující SiO_2 především C_2AS a C_2S , a to pro jejich nízkou aktivitu. Dalšími významnějšími složkami složkami jsou aluminoferity C_4AF , $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$. [32, 33, 34] Poloha hlinitanového cementu ve fázovém diagramu soustavy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ viz obr. 8.



Obr. 8 Fázový diagram soustavy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [32]

2.4.3. Hydratace CAC

Exotermickou reakcí s vodou se původně bezvodé minerální fáze cementu přeměňují na hydratační produkty, tzn. na nové sloučeniny obsahující chemicky vázanou (krystalovou) vodu. Tyto hydratační produkty, ačkoliv jde o hydratované fáze, jsou ve vodě nerozpustné a stálé.[35] Hydratace CA, neboli hlavní aktivní fáze, probíhá dle následujícího schématu na obr. 9.



Obr. 9 Schéma hydratace monokalicumaluminátu [36]

Vznik CAH_{10} probíhá za teplot $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nižších. V rozmezí teplot $20 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vzniká společně s CAH_{10} i C_2AH_8 . Obě tyto fáze jsou metastabilní a jsou nositelem vysokých počátečních pevností. Při vyšších teplotách dochází ke vzniku nežádoucí fáze C_3AH_6 . Ta má v porovnání s ostatními velkou hustotu a tím i nízký objem. Vznikají tak póry a je negativně ovlivněna pevnost betonu. Fáze C_3AH_6 je výsledným produktem konverze metastabilních fází CAH_{10} i C_2AH_8 , což má za následek to, že se nesmí používat pro konstrukční účely, protože s časem ztrácí pevnost. [32, 36, 37]

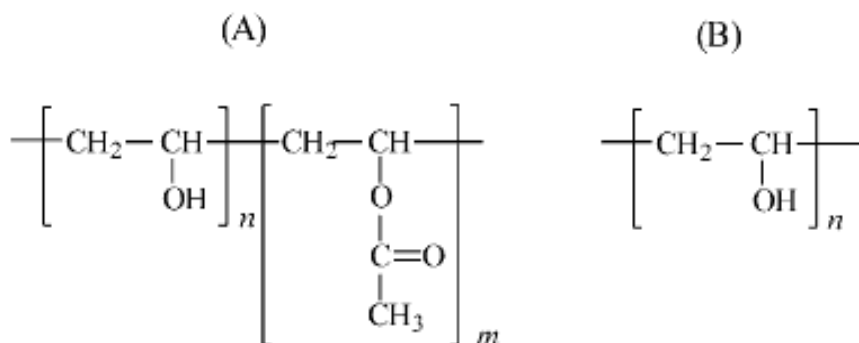
2.4.4. Aplikace CAC

CAC patří mezi cementy speciální a z toho vyplývá, že se využívají ke speciálním účelům. Z důvodu rychlého tvrdnutí je CAC vhodný na havarijní opravy betonových konstrukcí. Vzhledem ke zvýšené chemické odolnosti jsou tyto cementy využívány na nádrže pro síranové a minerální vody a na stavby u mořského pobřeží. Nejdůležitější je využití těchto cementů při výrobě žárobetonů (vysokohlinitanové cementy, popř. i s přídavkem 6 – 13 % MgO), které se používají na vyzdívkou pecí. Dále se používá jako přídavek do některých suchých maltových směsí, jako urychlovač tuhnutí. [32, 35]

2.5. Polyvinylalkohol

2.5.1. Vlastnosti PVAI

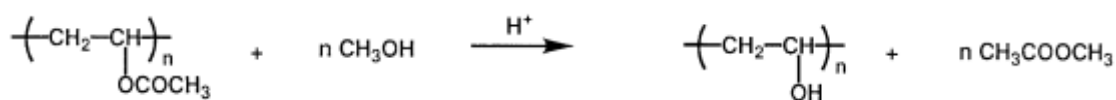
PVAI je bílý, krystalický, syntetický polymer. Je nerozpustný ve většině organických rozpouštědel, a naopak rozpustný ve vodě. Jeho fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti závisí na stupni hydrolyzy acetátových skupin (viz kapitola 2.5.2). Z toho důvodu se veličiny jako např. pH, viskozita, bod tání, index lomu nebo ztráta sušením používají pro charakterizaci daného PVAI. Z hlediska stupně hydrolyzy dělíme polymer na částečně a úplně hydrolyzovaný (struktury na obr. 10). Čím vyšší je stupeň hydrolyzy a polymerace, tím hůře je PVAI rozpustný ve vodě a méně krystalizuje. Důležitou vlastností PVAI je jeho biodegradabilita a toxikologická bezpečnost. [38, 39]



Obr. 10 Částečně (A) a úplně (B) hydrolyzovaný PVAI [38]

2.5.2. Příprava

Vinylalkohol je jako monomer pro polymeraci PVAI nestabilní, a proto se k přípravě používá polyvinylacetát (PVAc). Acetátové skupiny jsou za alkalických nebo kyselých podmínek nahrazovány skupinami hydroxylovými. Nejběžnějším způsobem je reesterifikace acetátových skupin pomocí metanolu v zásaditém nebo kyselém prostředí tak, jak je znázorněná na obr. 11.



Obr. 11 Příprava PVAI [40]

2.5.3. Aplikace

PVAI má široké využití. Používá se např. v potravinářství pro přípravu ovocného želé, v chemickém průmyslu jako ochranný koloid pro emulzní polymerace, dále jako zahušťovadlo pro nátěrové hmoty, k výrobě lepidel (v kombinaci se škrobem) a impregnačních hmot odolných proti benzínu, olejům, tukům a rozpouštědlům. Známé je také jeho použití jako separačního činidla při zpracování nenasycených polyesterových pryskyřic na lamináty. Vyrábějí se z něj obalové fólie, chirurgické nitě, textilní vlákna, různá těsnění, hadice a další výrobky. [41]

PVAI má své uplatnění také v medicíně a farmacii při výrobě transdermálních náplastí, očních kapek, obalů léků s postupným uvolňováním látek. Jako hydrogel se používá k simulaci živých tkání. [38]

2.6. Rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS/ESCA)

Metoda XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) nebo-li ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) je nejpoužívanější analytickou metodou pro kvantitativní stanovení povrchů pevných látek. Za autory této techniky je považován výzkumný tým v čele s K. Siegbahnem, který byl za vynalezení XPS (1969) oceněn Nobelovou cenou. Výhodou XPS je reprodukovatelnost techniky, relativně snadná interpretace dat, nedestruktivnost a také schopnost analyzovat téměř všechny prvky (kromě H a He). XPS je schopna analyzovat materiály do hloubky cca 10 nm.

2.6.1. Princip XPS

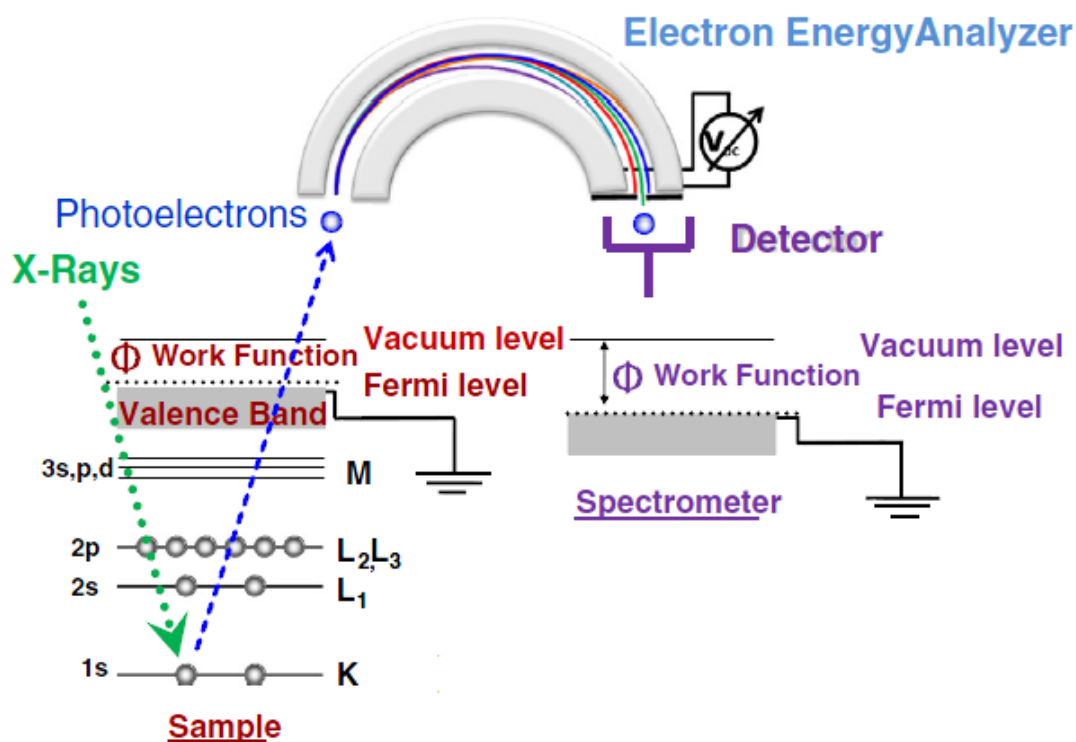
Metoda je založená na fotoelektrickém jevu (Hertz 1887, Einstein 1905). K fotoemisnímu procesu z pevného vzorku dojde, když foton s vysokou energií interaguje se vzorkem. Výsledkem této interakce je přesun elektronu z atomového orbitalu do energetického kontinua. [42] Uvolněním elektronu dojde k emisi záření charakteristické vlnové délky (charakteristické energie). Ze zákona zachování energie

$$h\nu = E_{\text{vaz}} + E_{\text{kin}} \quad (1)$$

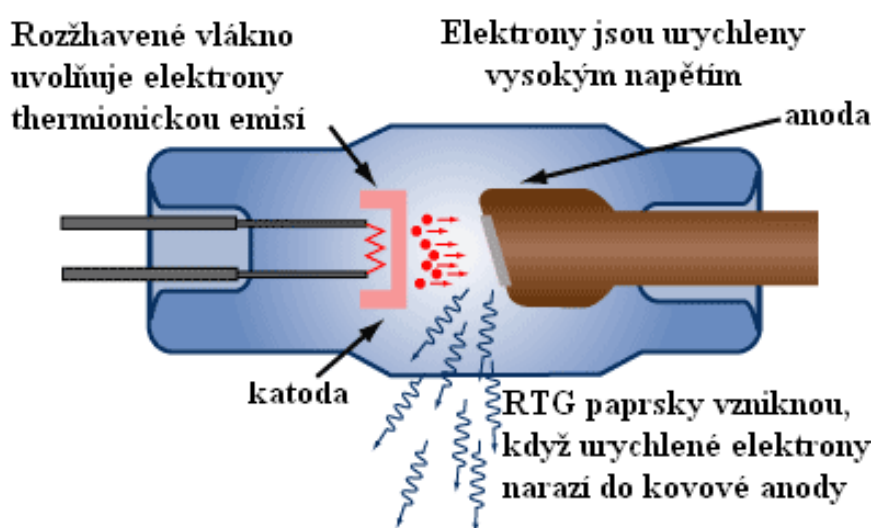
vyplývá, že známe-li energii budícího fotonu ($h\nu$), a dokážeme-li změřit energii emitovaných fotoelektronů (E_{kin}), můžeme dopočítat vazebnou energii dané vazby atomu (E_{vaz}). Vazebné energie jednotlivých prvků se liší, tím pádem můžeme ze získaných závislostí intenzity signálu na vlnové délce determinovat množství jednotlivých prvků na povrchu zkoumaného vzorku (z plochy píku). [43]

2.6.2. Instrumentace

Schéma XPS lze vidět na obr.12. Prvním krokem je produkce rentgenového záření pomocí rentgenové lampy (viz obr 13). Tyto lampy jsou vakuované a uvnitř obsahují katodu v podobě wolframového vlákna a anodu, která má rozhodující vliv na vlnovou délku emitovaného záření. Po vložení vysokého napětí mezi elektrody dojde k emisi elektronů z katody. Ty jsou vlivem elektrických sil přitahovány k anodě, a za vysokého vloženého napětí (30 – 150 kV) mají velkou rychlost a energii. Po interakci těchto urychlených elektronů s povrchem anody dojde k excitaci atomů anody. Při následné deexcitaci je emitováno charakteristické záření. V XPS se nejčastěji používají anody z hliníku a hořčíku. Tyto elektrody emitují rentgenové záření nejvhodnější vlnové délky. Jde o záření rentgenové linie $K\alpha$ mající v případě Al energii 1486,6 eV ($\lambda = 0.83386$ nm) a v případě Mg 1253,6 eV ($\lambda = 0.989$ nm).



Obr. 12 Schéma XPS [44]



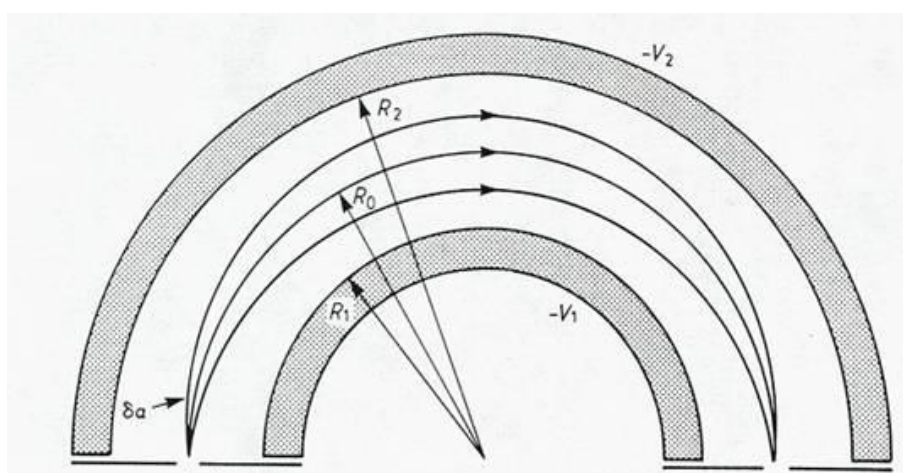
Obr. 13 Rentgenová lampa [45]

Pomocí optických a elektromagnetických prvků (jako jsou např. monochromátory) je záření fokusováno na vzorek, s nímž interaguje výše popsaným způsobem. Pomocnou optikou (elektromagnetické čočky a štěrby) je dále emitované záření ze vzorku fokusováno do analyzátoru.

Používaným analyzátozem je tzv. koncentrický hemisférický analyzátor (schéma viz obr. 14) značený jako CHA/HSA. Skládá se ze dvou soustředných ocelových polokoulí s různým poloměrem (R_1, R_2). Na polokoule se vkládá rozdílné záporné napětí (V_1, V_2), a tím zde vzniká potenciálový rozdíl. Elektron, vstupující štěrbinou do analyzátoru musí mít určitou energii, aby se po dráze R_0 dostal až na výstupní štěrbinu analyzátoru. Pokud má elektron energii nadměrnou, narazí do stěny jedné z polokoulí. Z toho důvodu je před vstupem do analyzátoru umístěn systém optických čoček, které mají za cíl snížit energii elektronů a docílit bezkolizního průchodu analyzátozem. Relativní rozlišení CHA je definováno jako

$$R = \Delta E / E, \quad (2)$$

kde ΔE je absolutní rozlišení (šířka v polovině píku) a E je energie elektronu.[46] Detektorem je obvykle elektronový násobič.



Obr. 14 Schéma CHA [47]

XPS je velmi citlivou technikou. Z toho důvodu je nutné komoru, v níž je vzorek analyzován, hluboce vakuovat až na hodnoty 10^{-8} Pa. Přítomnost částic v komoře by mohla mít za následek kontaminaci povrchu vzorku nebo srážky emitovaných fotoelektronů s částicemi plynu.

2.6.3. Zpracování dat

Výstupem XPS analýzy je spektrum zobrazující závislost intenzity signálu na vazebné energii. Intenzita signálu je přímo úměrná kinetické energii fotoelektronů dopadajících na detektor. Energie fotoelektronů resp. AO závisí mj. i na chemickém okolí. Tím pádem ve spektrech může docházet k chemickým posunům (chemical shift).[48] Za těmito posuny může stát oxidační stav prvku nebo vazebné uspořádání. Pro rozlišení typu vazby prvku v molekule se používá tzv. fitování pásů modelovými profilovými funkcemi.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

- PVAI GOHSENOL GH-17S (Nippon Gohsei)
- CaO p.a. (Lach-Ner)
- Al₂O₃ – NABALOX NO 325 (Nabaltec)
- Epoxidové lepidlo Epoxy Universal (BISON)

3.1.1. PVAI GOHSENOL GH-17S

PVAI typu GOHSENOL je registrovanou obchodní značkou japonské firmy Nippon Gohsei. Existuje 26 druhů GOHSENOLů, lišících se především viskozitou a stupněm hydrolyzy. Použitý GH-17S patří mezi částečně hydrolyzované s viskozitou kolem 30 mPa · s (viz tab. 6). GH-17S se vyrábí granulovaný nebo práškový. Důležité vlastnosti GOHSENOLu GH-17S jsou shrnuty v tab. 6.

Tab. 6 Vlastnosti PVAI GOHSENOL GH-17S:

| | |
|----------------------------------|---------------------|
| Stupeň hydrolyzy | 86,5 – 89,0 mol. % |
| Viskozita | 27,0 – 33,0 mPa · s |
| Bod tání | 180 °C |
| Teplota skelného přechodu | 58 °C |

3.1.2. CaO p.a.

CaO od českého výrobce Lach-Ner obsahuje min. 96 % vyžíhané složky. Ztráta hmotnosti žháním této chemikálie při teplotě nad 1000 °C je do 3,5 %. Výrobce uvádí max. 0,5 % látek nerozpustných v HCl.

3.1.3. Al₂O₃ – NABALOX NO 325

Pro přípravu CA tablety byla použita alumina registrované obchodní značky NABALOX německého výrobce Nabaltec AG. Použitá alumina byla výrobcem rozemletá a vyžíhaná. Důležité vlastnosti NABALOXu NO 325 jsou shrnuty v tab. 7.

Tab. 7 Složení a vlastnosti aluminu NABALOX NO 325:

| | |
|---|-------------------------|
| Al₂O₃ | 99,7 % |
| SiO₂ | 0,03 % |
| Fe₂O₃ | 0,03 % |
| Na₂O | 0,1 % |
| Specifický povrch | 1,5 m ² /g |
| Obsah –Al₂O₃ | 98 % |
| Průměrná velikost částic | 3 μm |
| Specifická hustota | 3 900 kg/m ³ |
| Sypná hustota | 800 kg/m ³ |

3.2. Použité přístroje

- Laboratorní lis CDQ 1-4.1 (TOS Rakovník)
- Vibrační mlýn HK40 (Hájek a Koutský)
- Vysokoteplotní pec 2018S s regulátorem CLARE 4.0 (Clasic)
- Rentgenový difraktometr Empyrean (Panalytical)
- Vrtací bruska IB/E (Proxxon)
- Hřídlová laboratorní míchačka RW 20 (IKA)
- Sklonná váha PRL T 314 (POLAMED)
- Bruska a leštička Kompakt 1031 (MTH)
- Horkovzdušná sušárna DL 50 (VWR)
- Rentgenový fotoelektronový spektrometr AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical)

3.2.1. Rentgenový difraktometr Empyrean

XRD je základní analytickou metodou, používanou ke stanovení struktury krystalických látek. Metoda je založena na interakci monochromatického rentgenového záření s krystaly, kdy dochází k pružnému rozptylu záření. Při difrakci z dvou různých rovin krystalové mřížky dochází interferenci odraženého záření podle Braggova zákona

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (3)$$

kde n je řád difrakce, λ vlnová délka rentgenového záření, d mezivrstevná vzdálenost a θ je úhel difrakce. Výstupem je závislost intenzity signálu záření na úhlu difrakce - difraktogram. Jedná se o rychlou a jednoduchou analýzu fázového složení a mikrostruktury. Umožňuje kvantitativní a kvalitativní analýzu fázového složení. XRD je technikou reprodukovatelnou. [49, 50]

Empyrean (obr. 15) je velice moderním víceúčelovým difraktometrem. Klíčovou částí přístroje je 3D detektor PIXcel^{3D} (obr. 15 vlevo). Tento detektor lze použít jako bodový, čárový nebo plošný detektor, přičemž umožňuje analýzu prachových částic, tenkých vrstev, nanomateriálů a pevných látek. Kromě víceúčelovosti tohoto detektoru je výhodou také rychlý sběr dat a vysoké rozlišení.

Empyrean umožňuje měření za vyšší vlhkosti a vyšších teplot díky vysokoteplotní komoře HTK 16N Anton Paar a vlhkostní komoře CHC Anton Paar plus+. Dále lze analyzovat nanovrstvy technikou SAXS a pomocí Rietveldovy metody lze difraktometr použít ke kvantitativnímu stanovení krystalických fází.

V rámci experimentální části bylo měřeno pomocí XRD za následujících podmínek:

- záření $\text{CuK}\alpha$
- rozsah 2θ od 5° do 60°
- krok $0,013^\circ$
- zastoupení jednotlivých fází stanoveno semikvantitativní analýzou



Obr. 15 XRD Empyrean

3.2.2. Rentgenový fotoelektronový spektrometr AXIS Ultra DLD

Rentgenový spektrometr AXIS Ultra DLD od firmy Kratos Analytical (obr. 16) obsahuje $\text{AlK}\alpha$ monochromatický zdroj záření, HSA analyzátor a DLD detektor. Vyznačuje se vysokým rozlišením a citlivostí. Spektrometr je díky fokusačním prvkům schopen snímat plochu menší než $15\ \mu\text{m}$.

Kromě běžného nedestruktivního měření do hloubky 10 nm umožňuje spektrometr pomocí iontového děla destruktivní analýzu až do hloubky řádově mikrometrů. Principem iontového děla je produkování iontů Ar^+ a bombardování povrchu vzorku. Tím dojde k odprášení vrstvy požadované tloušťky.

Kombinace DLD s HSA umožňuje rychlé 2D chemické mapování vzorku s rozlišením menším než $3\ \mu\text{m}$ (tzv. 2D paralelní zobrazovací mód).

Vzorky byly na XPS analyzovány za následujících podmínek:

- rentgenová lampa ($\text{AlK}\alpha$; 1486,7 eV) s výkonem 150 W (10 mA, 15kV)
- zkoumaná plocha $300 \times 700\ \mu\text{m}$
- vakuum o hodnotě $2 \cdot 10^{-8}\ \text{Pa}$
- neutralizace náboje u všech vzorků
- spektra s vysokým rozlišením s krokem 0,1 eV a „pass energy“ 20 eV
- spektra analyzována pomocí programu CasaXPS verze 2.3.15 s použitím Shirleyho pozadí; hlavní čára uhlíku C 1s nastavena na 284,40 eV



Obr. 16 AXIS Ultra DLD

3.3. Příprava vzorků

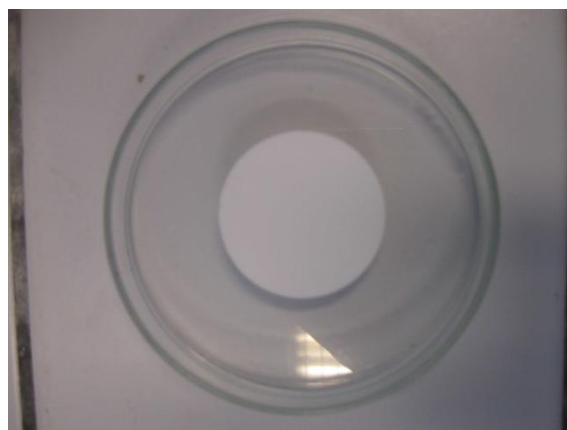
Pro studium vlivu mechanické aktivace chemických reakcí na fázovém rozhraní mezi cementem a polymerem bylo uměle vytvořeno fázové rozhraní stykem ploch dvou vylišovaných tablet – PVAI tablety a CA tablety. CA tableta byla zvolena z důvodu toho, že se jedná o nejhojněji zastoupenou fázi v CAC. PVAI je zase často používaný polymer v MDF kompozitech právě v kombinaci s tímto cementem.

3.3.1. PVAI tableta

Příprava PVAI tablety pro pokus mechanické aktivace byla provedena na manuálním laboratorním lisu (viz obr. 17). PVAI byl lisován tlakem 5 MPa po dobu 4 minut a poté další 4 minuty tlakem 10 MPa. Vyrobená tableta byla po vyjmutí z lisu přilepena k Petriho misce pomocí epoxidového lepidla (viz obr. 18).



Obr. 17 Lis CDQ 1-4.1



Obr. 18 PVAI tableta

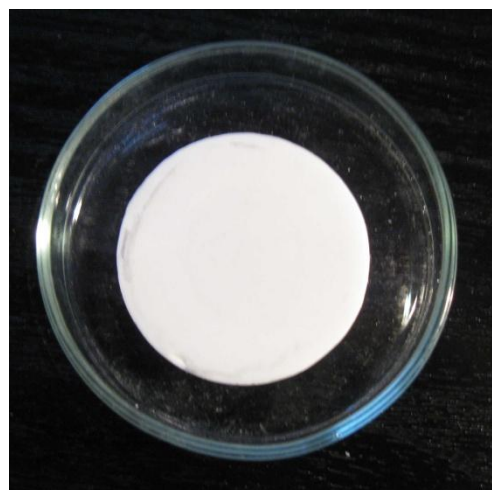
3.3.2. CA tableta

CA tableta byla připravena smícháním 5,32 g CaO a 9,67 g Al_2O_3 . Tato hmotnost byla zvolena za účelem výroby tablety s maximální tloušťkou 15 mm, a to z toho důvodu, aby bylo možné analyzovat tabletu na XPS. Směs aluminu a páleného vápna byla homogenizována po dobu 5 minut pomocí laboratorního vibračního mlýnu (obr. 19). Homogenizace byla každou minutu přerušována kvůli zachytávání materiálu na stěnách mlecí patrony. Směs poté byla vylisována stejným způsobem jako PVAI - tedy po dobu 4 minut při tlaku 5 MPa a po dobu 4 minut při tlaku 10 MPa.

Tableta byla vypalována dvakrát, aby došlo k lepšímu slinutí a k dosažení vyššího podílu požadované CA fáze. Výpal probíhal ve vysokoteplotní peci s programovatelným tepelným regulátorem (viz obr. 21). Tato pec s objemem 20 l umožňuje výpal až při 1800 °C. První výpal probíhal při teplotě 1450 °C po dobu 10 h s gradientem teploty 10 °C/min. Po vypálení a vychladnutí pece pod 200 °C byla tableta vyjmuta, podrcena a následně rozemleta a opět homogenizována pomocí laboratorního vibračního mlýnu po dobu 5 minut s přestávkami po každé minutě. Vzniklá prášková směs byla znovu vylisována a vypálena za stejných podmínek jako u prvního výpalu. Vylisovaná CA tableta je vyfocena na obr. 20.



Obr. 19 Vibrační mlýn HK 40



Obr. 20 CA tableta



Obr. 21 Pec Classic 2018S

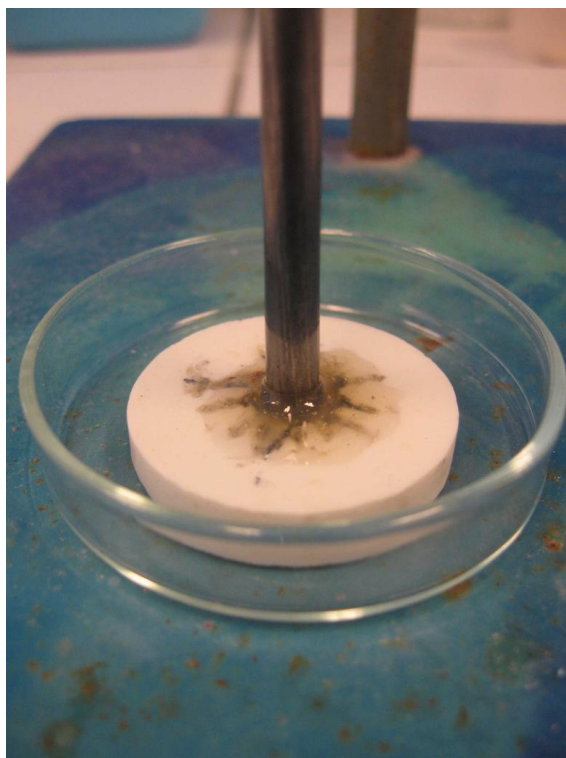
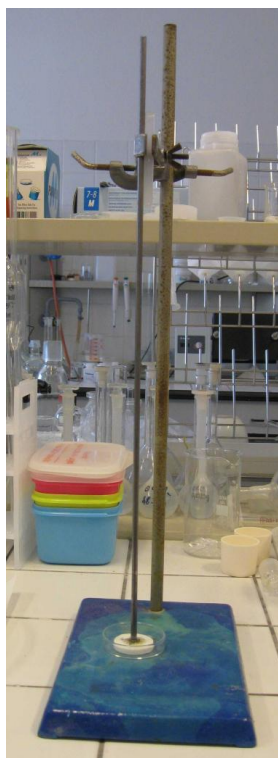
Po vypálení bylo mineralogické složení tablety analyzováno pomocí XRD. Pro provedení experimentu mechanické aktivace bylo nutné CA tabletu uchytit do hlavice hřídelové míchačky (viz kapitola 3.4.1.). Pomocí vrtací brusky s diskovým kotoučem (obr. 23) byl odbroušen střed tablety a do něj byla pomocí epoxidového lepidla přichycena hlazená ocelová tyč o délce cca 50 cm a průměru 5 mm. Vysoký důraz byl kladen především na přichycení tyče kolmo k tabletě, aby bylo při následném pokusu dosaženo co nejdokonalějšího styku ploch CA a PVAI tablety. Tyč tedy byla vyrovnávána ve stojanu pomocí vodováhy (obr. 26). Epoxidové lepidlo bylo ponecháno k zatvrdnutí minimálně po dobu 18 hod. Po zatvrdnutí byla tyč s tabletou zkrácena na cca 5 cm a uchycena do hlavice stolní vrtačky (obr. 24).



Obr. 22 Míchačka IKA RW 20



Obr. 23 Vrtací bruska Proxxon IB/E

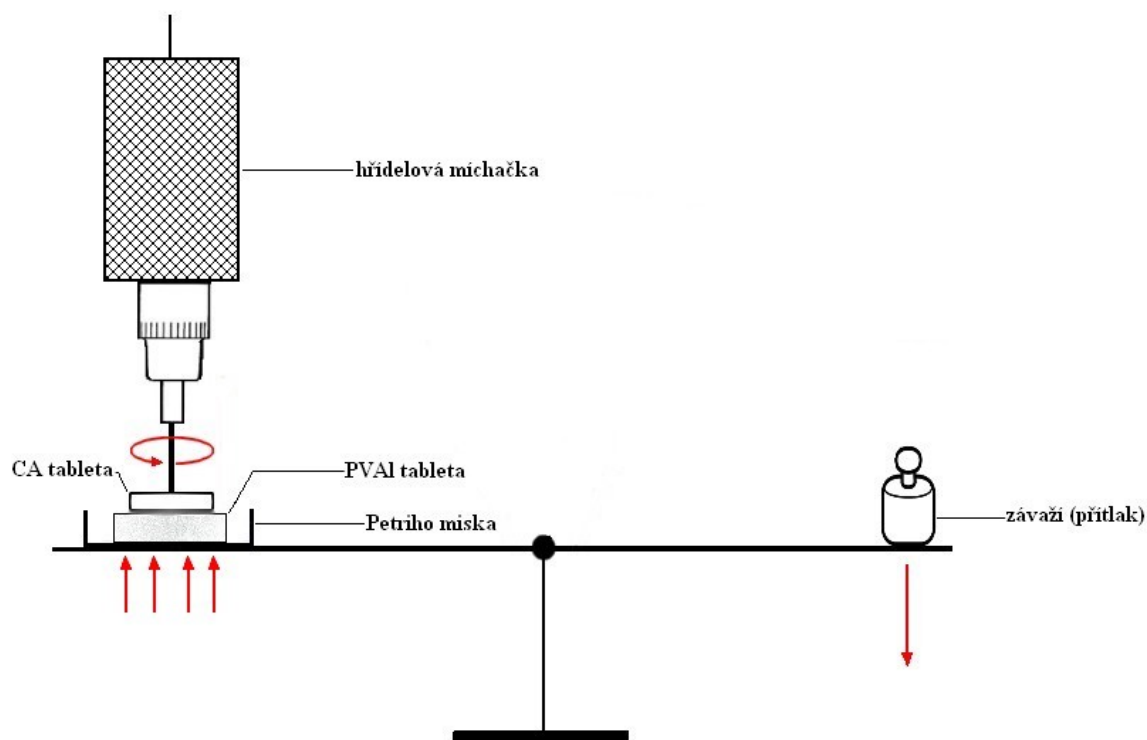


Obr. 24 Uchycení CA tablety

3.4. Proces mechanické aktivace na fázových rozhraních

3.4.1. Popis aparatury

Pro studium mechanické aktivace na fázových rozhraních byla sestrojena jednoduchá aparatura sestávající z hřidelové laboratorní míchačky upevněné ve stojanu tak, aby hlavice směřovala kolmo dolů a ze sklonné váhy. Smýkáním povrchu CA tablety upevněné v hlavě hřidelové míchačky po PVAI tabletě připevněné k misce laboratorní váhy dochází ke tření a tím pádem i k mechanické aktivaci chemických reakcí na fázovém rozhraní CA-PVAI. Míru mechanické aktivace lze charakterizovat pomocí přtlaku (zatížení druhého ramena váhy) a pomocí rychlosti otáčení CA tablety (volba otáček na míchačce). Petriho miska s PVAI tabletou byla k misce laboratorní váhy přichycena pomocí oboustranné lepicí pásky. Přítlak byl realizován pomocí běžných laboratorních závaží. Aparatura je schematicky znázorněna na obr. 25. Na obr. 26 je poté zobrazena v praxi.



Obr. 25 Schéma aparatury pro studium mechanické aktivace



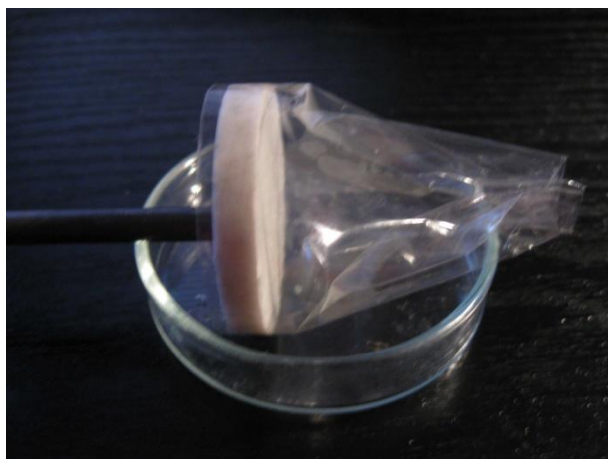
Obr. 26 Aparatura pro studium mechanické aktivace

3.4.2. Provedení experimentu mechanické aktivace na fázových rozhraních

Postup při provádění pokusů mechanické aktivace chemických reakcí na fázových rozhraních byl následující:

- 1) K připevněné PVAI tabletě uvnitř Petriho misky bylo přidáno přibližně 60 ml destilované vody, aby byla celá tableta ponořená. Tableta okamžitě začala bobtnat a vytvářet na svém povrchu gelovou hmotu.
- 2) Byla zapnuta hřídelová míchačka a nastaveny požadované otáčky.
- 3) Byla zahájena mechanická aktivace zatížením ramena váhy zvoleným závažím a od tohoto okamžiku byl měřen čas.
- 4) Po uplynutí zvoleného časového úseku bylo závaží odstraněno, vypnuty otáčky a vzorky byly omyty destilovanou vodou a sušeny v horkovzdušné sušárně při teplotě 60 °C po dobu 18 hodin.

Po osušení byl ze ztvrdlého povrchu PVAI tablety vyříznut reprezentativní vzorek, který byl dále zkoumán na XPS. U CA tablety bylo nutné odstranit úchyt (ocelovou tyč), aby bylo možné tabletu uchytit do držáku pro měření na XPS. Z izolepy byla vytvořena vzduchová kapsle, chránící mechanicky aktivovaný povrch tablety od částic epoxidového lepidla (viz obr. 27). Pomocí vrtací brusky byla tyč přilepená epoxidem odstraněna. Po této úpravě už mohla být CA tableta uchycena do speciálního držáku pro XPS a následně zanalyzována.



Obr. 27 Vzduchová kapsle na CA tabletě

Po celou dobu experimentu byl kladen vysoký důraz na to, aby nedošlo ke kontaminaci fázového rozhraní popř. ploch tablet. Vzorky byly uchovávány tak, aby se mechanicky aktivované plochy tablet ničeho nedotýkaly. Vzorky byly analyzovány do 3 dnů od provedení experimentu, aby nedošlo k hydrataci vzdušnou vlhkostí a vzniku nežádoucích produktů, které by zkreslovaly měření. Z toho důvodu byly vzorky před analýzou uskladněny v exsikátoru.

Za účelem studia závislosti charakteru fázového rozhraní na míře mechanické aktivace byly analyzovány vzorky aktivované za rozdílných podmínek (viz tab. 8).

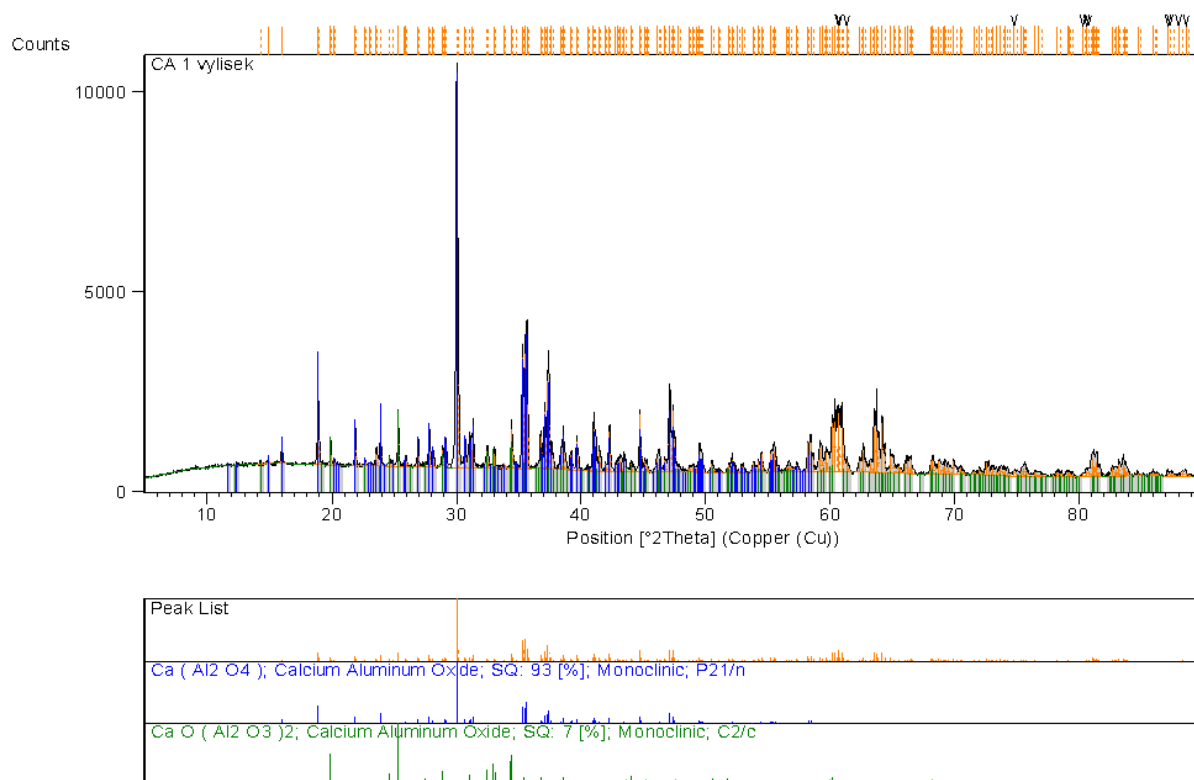
Tab. 8 Mechanická aktivace chemických reakcí na fázových rozhraních:

| Pokus č. | značení vzorku | ot./min | přítlak [N] | t [s] |
|----------|----------------|---------|-------------|-------|
| 1 | CA-5N; PVAI-5N | 352 | 5 | 300 |
| 2 | CA-10N | 341 | 10 | 300 |
| 3 | CA-20N | 349 | 20 | 300 |
| 4 | CA-30N | 351 | 30 | 300 |

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. XRD analýza

Pomocí XRD analýzy bylo analyzováno mineralogické složení CA tablety před provedením experimentu mechanické aktivace. Pomocí semikvantitativní analýzy bylo zjištěno, že CA tableta je tvořena z 93 % CA fází a ze 7 % CA_2 fází (difraktogram viz obr. 28).



Obr. 28 Difraktogram CA tablety

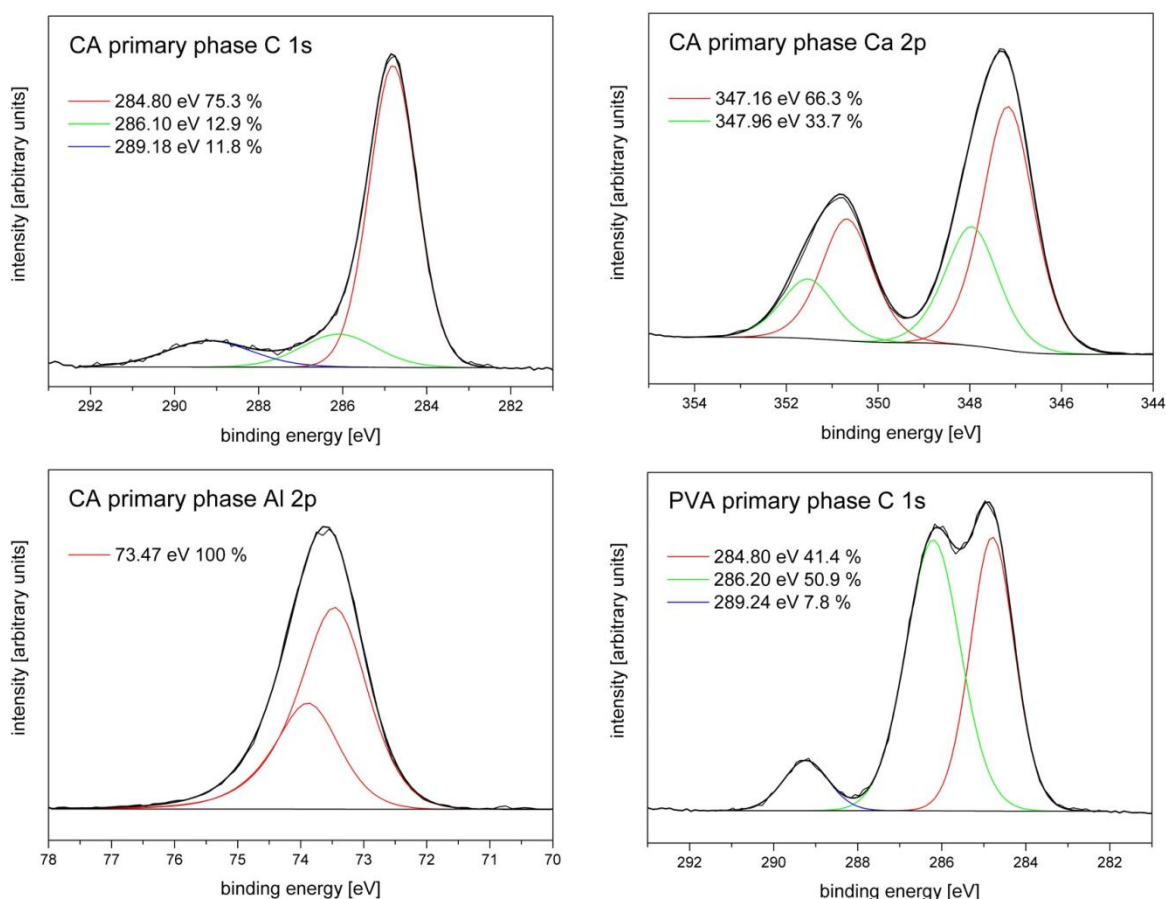
4.2. XPS

4.2.1. Výsledky XPS u neaktivovaných vzorků

Pro získání relevantních informací o charakteru mezifázového rozhraní bylo potřeba nejdříve analyzovat povrchy tablet před mechanickou aktivací. Tyto analýzy provedl Kalina a kol. (spektra viz obr. 29). [52] Na spektru neaktivované CA tablety naměřili určité množství uhlíku, které je dáno přítomností organických kontaminantů. Jednoduchý pík odpovídající vazbě C-C popř. C-H (vazebná energie 284,80 eV) byl fitován na hlavní pík spektra C 1s. Další pík uhlíkového spektra (286,10 eV) byl připisován vazbám C-OH a nejmenší z píků (289,18 eV) náležel vazbám O=C-OH. Ze spektra vápníku bylo vyčteno, že se na tabletě vyskytuje ve dvou chemických stavech v poměru 2:1. Jsou zde dva vápenaté kationty v deformovaném oktaedrickém uspořádání (347,16 eV) a jeden vápenatý kationt koordinovaný šesti O^{2-} ionty do tvaru trigonální antiprismy a dalšími třemi ionty O^{2-} do trojúhelníkového tvaru. To poukazuje na strukturu podobnou β -tridymitu. [52]

U hliníku byl naměřen jediný pík (73,47 eV), který je typický pro AlO_4 v tetraedrickém uspořádání, kde jsou tetraedry přes vrcholy propojeny do trojrozměrné sítě, což je charakteristické pro CA fázi. [52]

Z C 1s spektra PVAI tablety byla zjištěna 41,4% přítomnost C-C a C-H vazeb (284,80 eV), a 50,9% přítomnost vazeb C-OH (286,20 eV). V malém množství (7,8 %) se na spektru podílely acetátové skupiny (289,24 eV), které byly přítomny z důvodu neúplné hydrolýzy PVAc. [52]



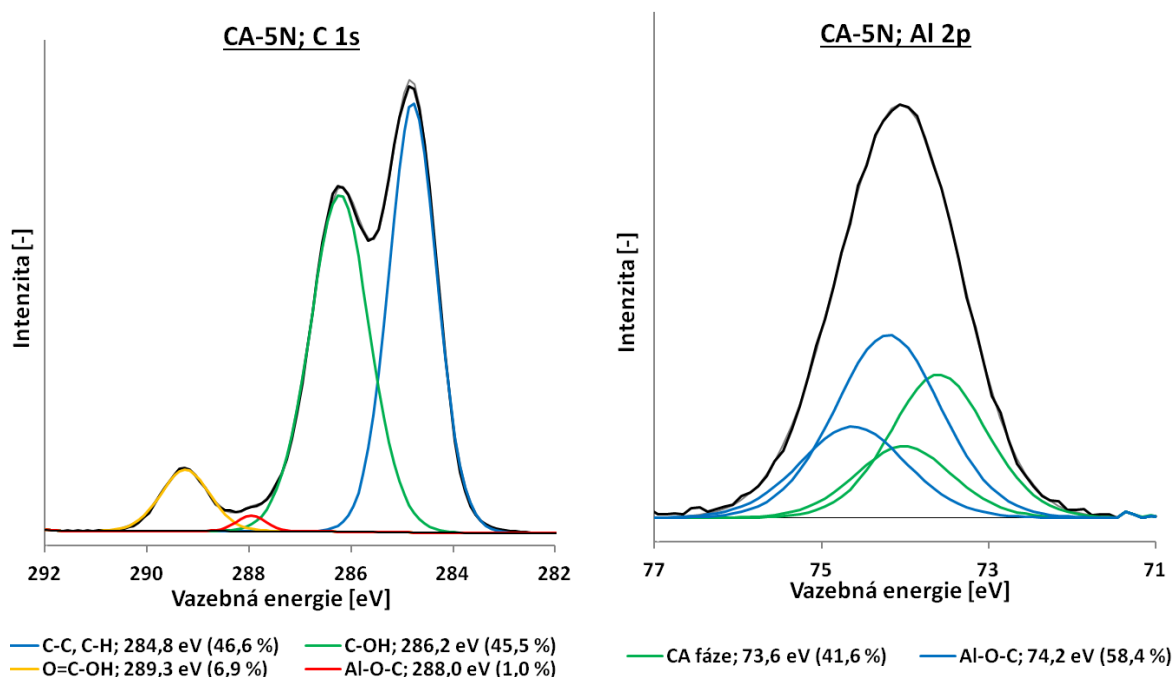
Obr. 29 XPS spektra CA tablety před mechanickou aktivací [52]

4.2.2. Analýza aktivovaných CA tablet

Po provedení experimentu mechanické aktivace byl na povrchu CA tablety viditelný jemný povlak. Nejviditelnější byl při vyšších přitlacích (CA-20N, CA-30N) na středu tablety a směrem k okraji tablety krusta mizela. Ve středu tablety vlivem nízké rychlosti docházelo k minimálnímu smykovému namáhání a polymerní gel se tedy na tabletu pouze přilepil.

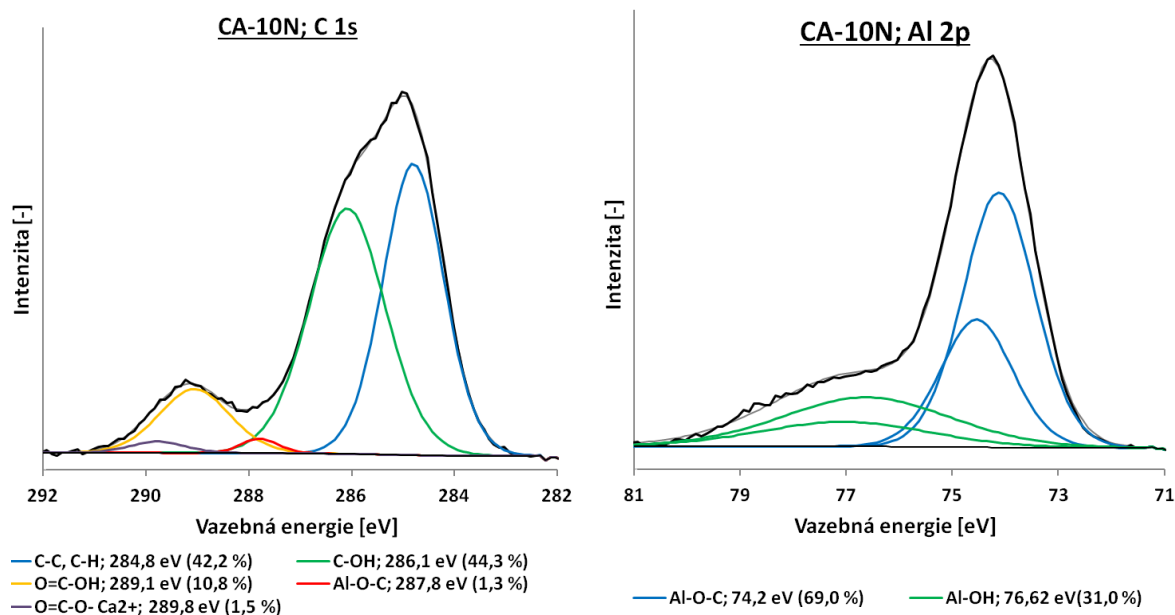
Již analýzou slaběji aktivovaného vzorku CA-5N (spektra viz obr. 30) byly nalezeny v C 1s spektru značné odlišnosti od tablety neaktivované. C 1s spektrum CA-5N se podobalo C 1s spektru neaktivované PVAI tablety. To znamená, že CA fáze byla do jisté míry překryta PVAI fází.

V C 1s spektru byl navíc nalezen nový pík pro vazebnou energii 288,0 eV, typický pro vazbu C-O. Bližší vysvětlení toho píku přineslo spektrum Al 2p. Zde se objevil nový pík pro vazebnou energii 74,2 eV, který dokazuje vznik vazeb C-O-Al a tím i síťování PVAI řetězců dle mechanismu uvedeného na obr. 3. Toto síťování má také za důsledek snižování počtu vazeb C-OH, což dokazuje zmenšení píku pro 286,2 eV.

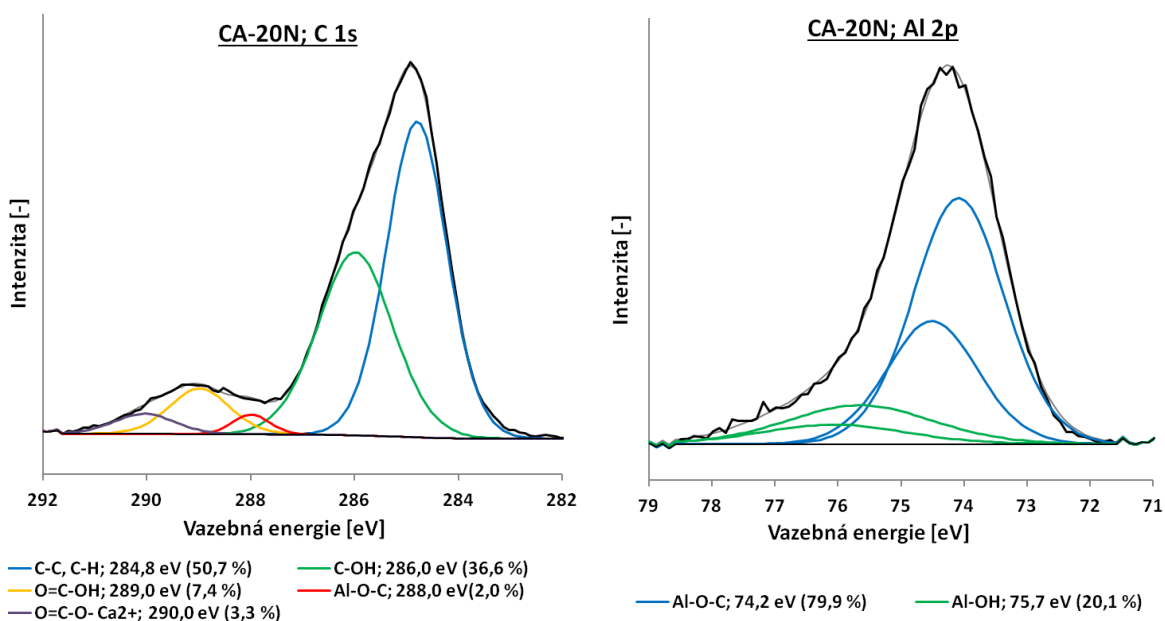


Obr. 30 Spektra vzorku CA-5N

Při zvyšování přtlaku byl nalezen zajímavý trend. U vzorků CA-10N (spektra na obr. 31) a CA-20N (spektra obr. 32) byl v C 1s spektru pozorován nárůst četnosti vazeb C-O-Al, a naopak pokles četnosti vazeb C-OH. Tato skutečnost svědčí o intenzivnějším provázání PVAI řetězců pomocí iontů hliníku. Jako měřítko množství vazebných interakcí mezi polymerem a cementem lze brát procentuelní podíl množství vazeb C-O-Al z celkového množství vazeb C-O-R (viz obr. 34 a 35). U vzorku CA-5N připadalo na vazbu C-O-Al pouze 2,21 %. Při zvyšování přtlaku množství C-O-Al vazeb narůstalo na 2,83 % pro vzorek CA-10N, a dokonce na 5,15 % pro vzorek CA-20N.

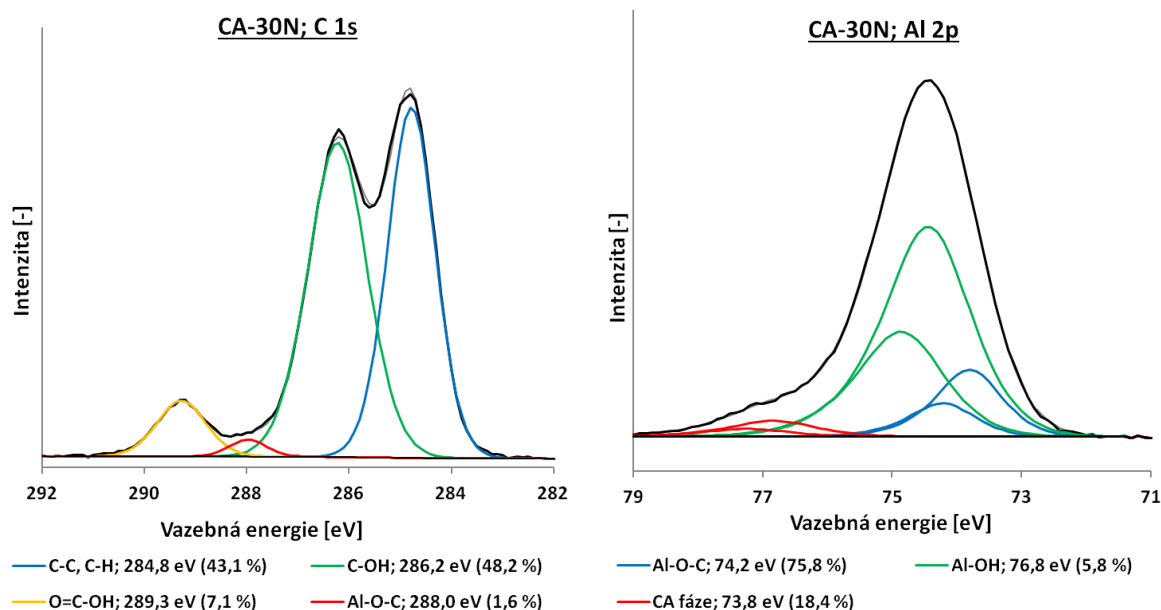


Obr. 31 Spektra vzorku CA-10N

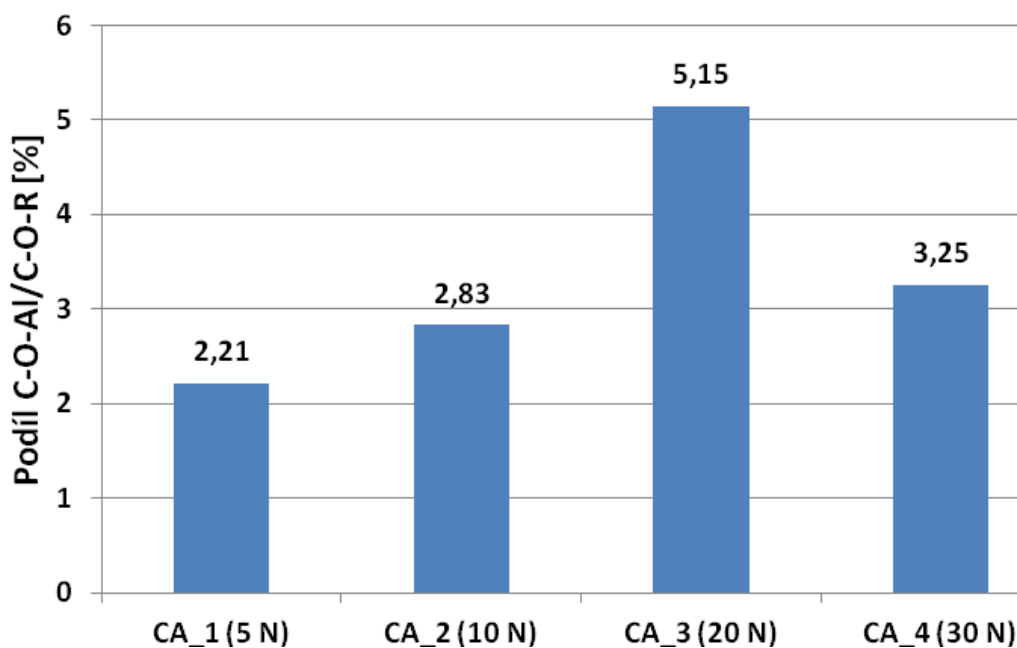


Obr. 32 Spektra vzorku CA-20N

Pokles množství C-O-Al vazeb u vzorku CA-30N (spektra viz obr. 33) na 3,25 % ku vazbám C-O-R lze vysvětlit tím, že vlivem vyššího přitlaku došlo ke zmenšení tloušťky aktivované vrstvy a lepšímu odvodu reakčních produktů z mezifázového rozhraní do PVAI tablety. O tom svědčí také nižší pík v Al 2p spektru CA-30N vzorku o vazebné energii 73,8 eV, což je vazebná energie naměřená u čisté CA tablety. Lze se tedy domnívat, že aktivovaná vrstva byla tak slabá, že se na povrchu tablety částečně vyskytovala čistá CA fáze.



Obr. 33 Spektra vzorku CA-30N

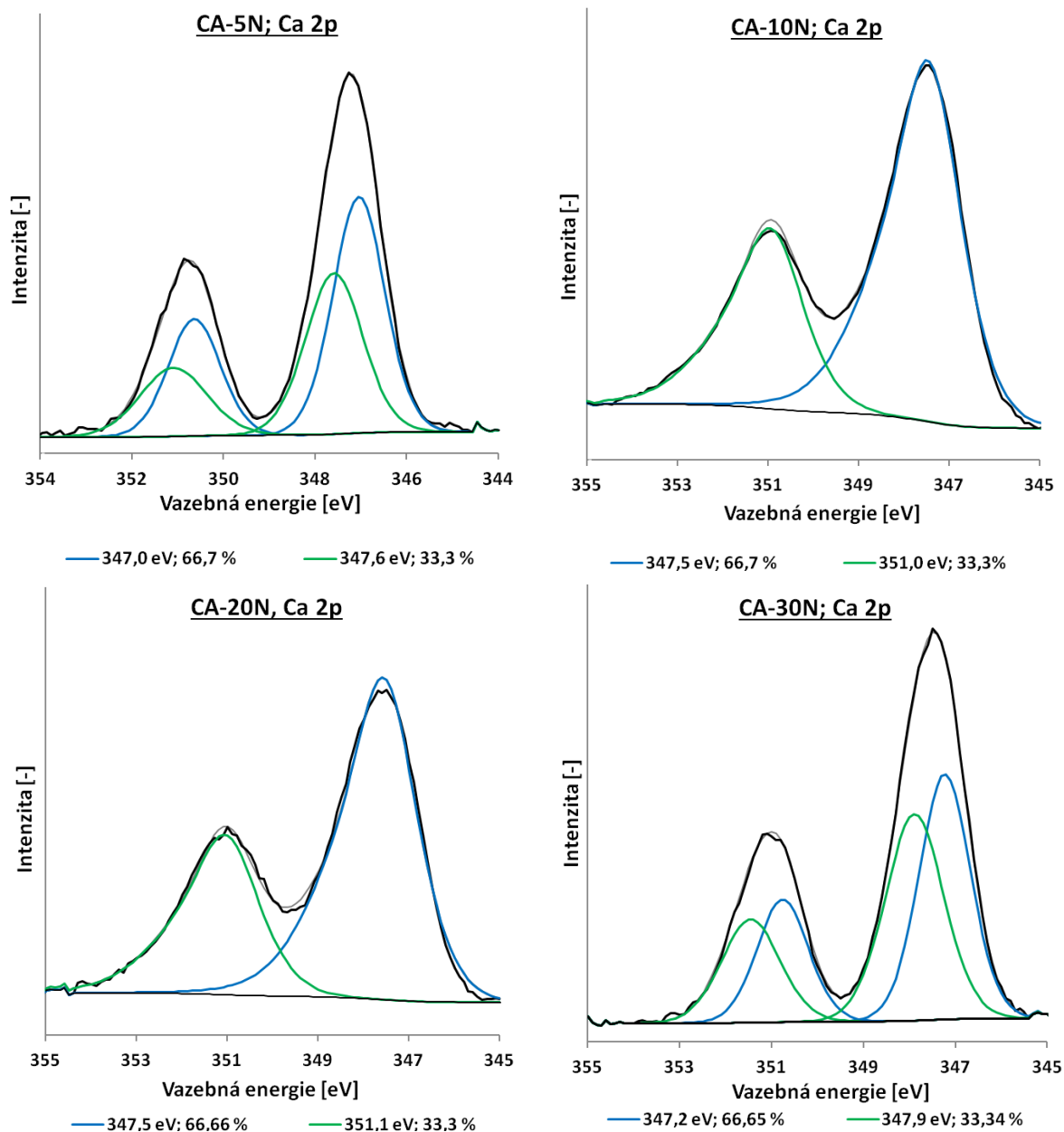


Obr. 34 Vliv přitlaku na množství vazeb C-O-Al ku vazbám C-O-R

Al 2p spektrum u vzorků CA-10N a CA-20N neobsahuje pík charakterizující tetraedry AlO_4 v CA fázi. Vzorky CA-10N, CA-20N a CA-30N ve svém Al 2p spektru mají pík o vyšší hodnotě FWHM, což značí Al-OH vazby. Tento pík může být vysvětlen přítomností hlinitých hydroxidů, oxo-hydroxidů a komplexů jako např. $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. [53]

U Ca 2p spektra CA-5N (obr. 35) došlo ke snížení vazebných energií pro jednotlivé píky, což je pravděpodobně důsledkem vytváření hydrátů C_3AH_6 a C_2AH_8 .

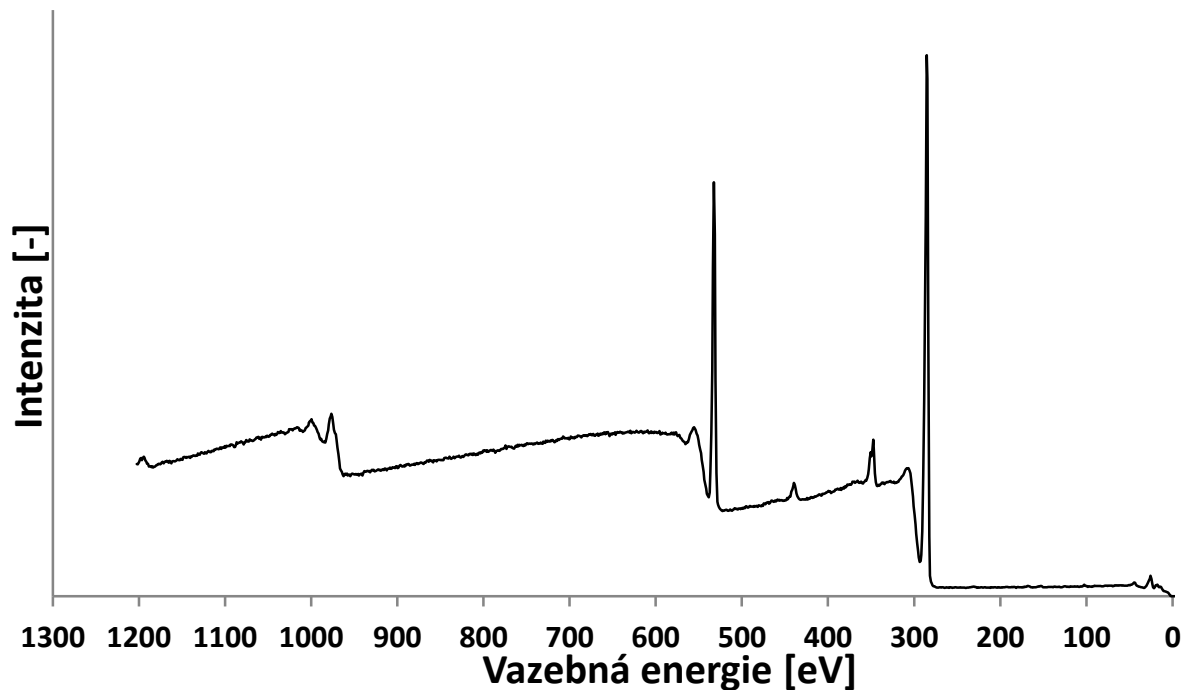
V C 1s spektrech u vzorků CA-10N a CA-20N byl přítomen další nový pík (290,0 eV). Tento pík představuje srážení octanu vápenatého dle obr. 4, což potvrzují také spektra Ca 2p na obr. 35 s píkem o vazebné energii 347,5 eV. Podíl vazeb octanu vápenatého ku vazbám O=C-OH je přímo úměrný podílu C-O-Al vazeb ku C-OH.



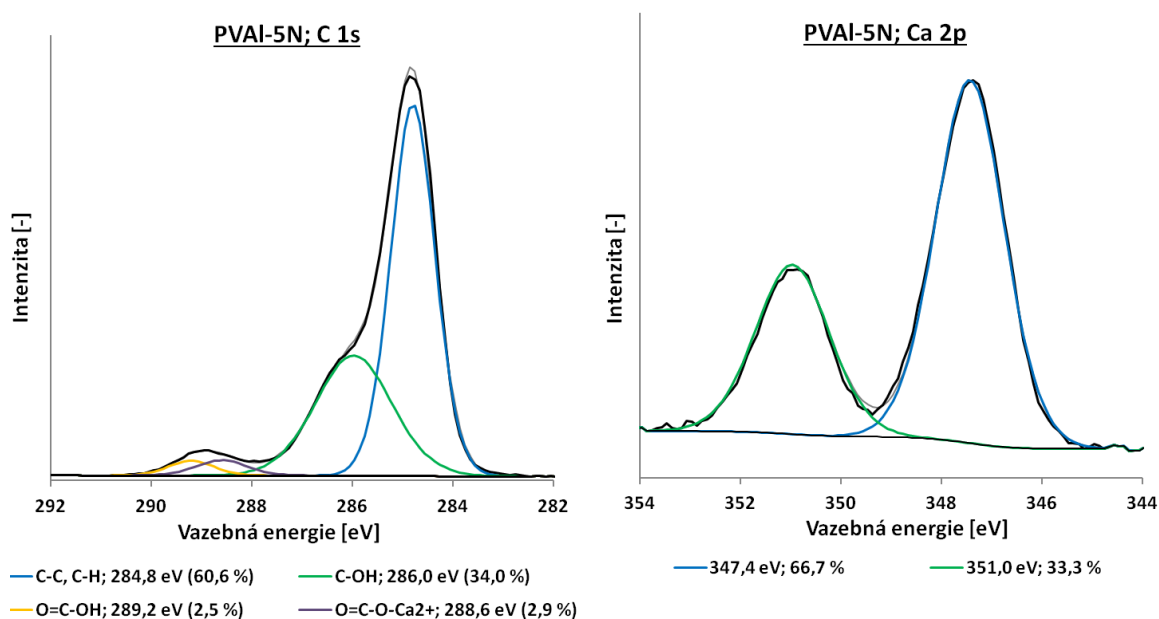
Obr. 35 Ca 2p spektra

4.2.3. Analýza aktivovaných PVAI tablet

Analyzován byl také vzorek PVAI-5N, tedy fázové rozhraní na PVAI tabletě po přitlaku 5N. Z celkového spektra na obr. 36 je patrné, že ve vzorku nebyl detekován hliník. Zesíťovaný PVAI tedy zůstal nalepen na CA tabletě. Na obr. 37 si lze povšimnout, že na vzorku PVAI-5N byl z CA tablety detekován pouze vápník ve formě octanu vápenatého (288,6 eV v C 1s a 347,4 eV v Ca 2p spektru). Pokles podílu C-OH vazeb ku C-H resp. C-C vazbám byl pravděpodobně zapříčiněn kontaminací.



Obr. 36 Souhrnné spektrum vzorku PVAI-5N



Obr. 37 Spektra vzorku PVAI-5N

4.2.4. Souhrn

Mezifázové rozhraní po mechanické aktivaci (plocha CA či PVAI tablety) bylo analyzováno pomocí XPS. V tabulce č. 9 jsou shrnuty vazebné energie naměřené u aktivovaných vzorků. Tyto energie jsou zde porovnány s výsledky vzorků mechanicky neaktivovaných. V tabulce č. 10 je procentuálně vyjádřeno zastoupení jednotlivých vazeb ve spektrech.

Tab. 9 Vazebné energie a šířky píků (FWHM) aktivovaných a čistých fází: [53]

| Fáze | PVAI | | CA | | | | |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| Značení | PVAI | PVAI-5N | CA | CA-5N | CA-10N | CA-20N | CA-30N |
| C 1s | 284.8 (1.2) | 284.4 (1.0) | 284.8 (1.2) | 284.8 (1.3) | 284.8 (1.4) | 284.8 (1.4) | 284.8 (1.1) |
| | 286.2 (1.5) | 286.0 (1.8) | 286.1 (1.4) | 286.2 (1.5) | 286.1 (1.7) | 286.0 (1.7) | 286.2 (1.4) |
| | 289.2 (1.3) | 289.2 (1.1) | 289.2 (1.2) | 289.2 (1.3) | 289.1 (1.4) | 289.0 (1.4) | 289.3 (1.1) |
| | | | | 288.0 (0.8) | 287.9 (0.8) | 288.0 (0.8) | 288.0 (0.8) |
| | | 288.6 (1.2) | | | 289.9 (1.3) | 290.0 (1.4) | |
| Ca 2p _{3/2} | | | 347.2 (1.3) | 347.0 (1.3) | | | 347.2 (1.3) |
| | | | 348.0 (1.4) | 347.6 (1.5) | | | 347.90 (1.5) |
| | | 347.4 (1.6) | | | 347.5 (1.7) | 347.5 (1.7) | |
| Al 2p _{3/2} | | | 73.5 (1.2) | 73.6 (1.4) | | | 73.8 (1.2) |
| | | | | 74.2 (1.5) | 74.2 (1.6) | 74.2 (1.7) | 74.2 (1.5) |
| | | | | | 76.6 (3.7) | 75.7 (2.7) | 76.8 (1.5) |

*Hodnoty psané kurzívou jsou připisovány novým fázím vzniklým po mechanické aktivaci.

Tab. 10 Procentuální zastoupení vazeb u aktivovaných a čistých fází:

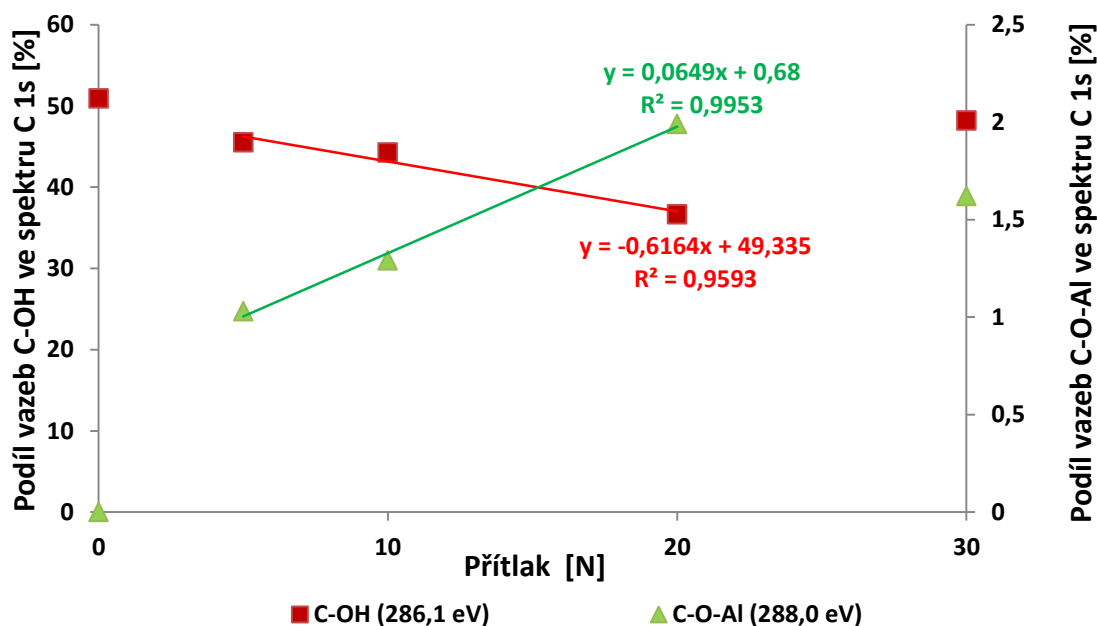
| | Fáze | PVAI | | CA | | | | |
|----------|-------------------------------------|------|------|------|-------|--------|--------|--------|
| | Značení | PVAI | PVAI | CA | CA-5N | CA-10N | CA-20N | CA-30N |
| Spektrum | Vazba | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| C 1s | C-C, C-H | 41,4 | 60,6 | 75,3 | 46,6 | 42,2 | 50,7 | 43,1 |
| | C-OH | 50,9 | 34,0 | 12,9 | 45,5 | 44,3 | 36,6 | 48,2 |
| | C-O-Al | - | - | - | 1,0 | 1,3 | 2,0 | 1,6 |
| | O=C-OH | 7,8 | 2,5 | 11,8 | 6,9 | 10,8 | 7,4 | 7,1 |
| | O=C-O ⁻ Ca ²⁺ | - | 2,9 | - | - | 1,5 | 3,3 | - |
| Al 2p | AlO ₄ tetraedry | | | 100 | 41,6 | - | - | 18,4 |
| | C-O-Al | | | - | 58,4 | 69,0 | 79,9 | 75,8 |
| | Al-OH | | | - | - | 31,0 | 20,1 | 5,8 |

Již pro přítlak 5N byly viditelné změny ve spektrech proti čistým tabletám. Z C 1s spektra bylo viditelné, že je CA-5N tableta pokryta PVAI. Ve spektru C 1s i Al 2p byly nalezeny nové píky, náležící vazbě C-O-Al. Tento náález experimentálně potvrzuje správnost předpokládaného mechanismu síťování PVAI řetězců přes -OH skupiny pomocí iontů Al. Toto síťování je zodpovědné za vysoké pevnosti MDF kompozitů.

Při zvyšování přitlaků na 10 N a 20 N vzrůstalo množství vazeb C-O-Al a zároveň klesalo množství vazeb C-OH. U vorku CA-5N bylo C-O-Al vazeb pouze 2,21 % (vztaženo na množství vazeb C-O-R). Pro přitlak CA-10N to bylo 2,83 % a pro CA-20N dokonce 5,15 %. Při dalším zvýšení přitlaku na 30 N poklesl podíl Al-O-C vazeb na 3,25 %, což je pravděpodobně dáno ztenčením aktivované vrstvy a zvýšeným odvodem produktů reakce pryč z mezifázového rozhraní.

V Ca 2p a C 1s spektrech vzorků CA-10N a CA-20N byl navíc detekován octan vápenatý, což je produkt poukazující na správnost předpokládaného mechanismu spojování acetátových zbytků z PVAI pomocí Ca^{2+} iontů. I zde s rostoucím přitlakem narůstal podíl octanu vápenatého ku acetátovým skupinám. Tyto skutečnosti jsou důkazem pozitivního vlivu mechanické aktivace na vznik vazebných interakcí na fázovém rozhraní cement-polymer.

V grafu na obr. 38 je procentuelní zastoupení vazeb C-OH a C-O-Al v C 1s spektrech aktivovaných CA vzorků vyjádřeno graficky. Za přitlak 0 N je zde brána čistá PVAI fáze, z důvodu překrytí povrchu CA tablety PVAI. Hodnoty pro oblast přitlaku 5-20 N byly proloženy lineární regresní křivkou, čímž byla experimentálně stanovena závislost složení fázového rozhraní CA – PVAI na přitlaku.



Obr. 38 Zastoupení vazeb C-C, C-H a C-OH v C 1s spektrech

5 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala mezifázovým rozhraním cement-polymer u MDF kompozitů a také mechanickou aktivací chemických reakcí na tomto rozhraní. Nejprve bylo stykem ploch dvou tablet – CA a PVAI vytvořeno fázové rozhraní.

Následně byla sestrojena jednoduchá aparatura, sestávající z hřídelové míchačky a sklonné váhy. CA tableta byla přilepena kolmo k ocelové tyči a uchycena do hlavice míchačky. PVAI tableta byla přilepena pod CA tabletu na rameno sklonné váhy, a její povrch byl převrstven destilovanou vodou. Díky této aparatuře bylo možné pomocí smýkání povrchů tablet po sobě mechanicky aktivovat chemické reakce na fázovém rozhraní. Míra mechanické aktivace pomocí aparatury byla definovatelná pomocí rychlosti otáčení CA tablety, doby mechanické aktivace a síly, kterou byla PVAI tableta tlačena zespodu směrem k CA tabletě – přitlaku. Aktivováno bylo po dobu 5 minut s rychlostí otáčení CA tablety cca 350 ot./min s přitlaky 5, 10, 20 a 30 N.

Jako vhodná technika pro měření fázových rozhraní, aktivovaných výše popsaným způsobem se ukázala XPS. Pomocí ní byl nejen ověřen princip síťování PVAI řetězců zodpovědného za vysoké pevnosti MDF kompozitů, ale dokonce byla nalezena experimentální závislost míry zesíťování na použitém přitlaku. Zároveň bylo zjištěno, že po aplikaci vyšších přitlaků (30 N a více) dojde ke ztenčení aktivované vrstvy fázového rozhraní a lepšímu odvodu produktů směrem do PVAI fáze. V těchto případech je XPS vhodná pouze k ověření mechanismu reakcí na fázovém rozhraní, nikoliv k hledání experimentálních závislostí charakteru fázového rozhraní na přitlaku.

Do budoucna lze přemýšlet nad vylepšením jednoduché aparatury, případně navrhnout sofistikované zařízení, které by bylo schopno docílit dokonalejšího styku ploch dvou tablet, a tím pádem i přesnějších výsledků. V případě zjednodušení celého procesu by bylo možné snadno zkoumat i jiná fázová rozhraní než PVAI-CA, jako např. PAA-OPC nebo HPMC-SAFB. Další možností je měnit jiné aktivační podmínky než je přitlak – čas a otáčky. Dalším rozvíjením této techniky by bylo v budoucnu možné optimalizovat operaci vysokosmykového zpracování při výrobě MDF kompozitů tak, aby výsledný materiál dosahoval ještě vyšších pevností než doposud.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. WELHAM, N., ROWE, J.: Mechanical activation of minerals - Past, present and future?. In RAMM & ASMP 2009, Pennang, Malaysia. 1 - 3. června 2009 [online]. Dostupné na [www:](http://researchonline.ballarat.edu.au:8080/vital/access/services/Download/vital:3650/SOURCE1?view=true)
<http://researchonline.ballarat.edu.au:8080/vital/access/services/Download/vital:3650/SOURCE1?view=true>
2. Heinicke, G., Henning, H. P., *Tribochemistry*. München: C. Hanser, 1984, 495 s. ISBN 34-461-3972-9.
3. Fernández-Bertran, J. F.: Mechanochemistry: an overview. *Pure Appl. Chem.* [online]. 1999, roč. 71, č. 4, s. 581-586. Dostupné z:
<http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1999/pdf/7104x0581.pdf>
4. WIECZOREK-CIUROVA, K., GAMRAT, K.: Some aspects of mechanochemical reactions. *Materials Science Poland*. [online]. 2007, roč. 25, č. 1, s. 219-232. Dostupné z: http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol25no1/articles/ms_2006_037.pdf
5. BALÁŽ, P., DUTKOVÁ, E.: *Applied mechanochemistry of solids (a review)*. In VI International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME 2008), Jamshepdur, Indie. 1 - 4 prosince 2008 [online]. Dostupné na [www:](http://eprints.nmlindia.org/5122/1/229-239_Slovakia_02_Balaz_et_al__review_.dot.pdf)
http://eprints.nmlindia.org/5122/1/229-239_Slovakia_02_Balaz_et_al__review_.dot.pdf
6. DRÁBIK, M.: Contribution of materials chemistry to the knowledge of macro-defect-free (MDF) materials. *Pure and Applied Chemistry*. [online]. 2009, vol. 81, issue 8, s. 1413-1421. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-07-16. Dostupné z:
<http://iupac.org/publications/pac/81/8/1413/>
7. ODLER, I. *Special Inorganic Cements: Modern Concrete Technology*. 1st ed. New York: CRC Press, 2000, 416 s.. ISBN 0419227903.
8. DRÁBIK, M., C.T. SLADE, R.: Macrodefect-Free Materials: Modification of Interfaces in Cement Composites by Polymer Grafting. *Interface Science*. [online]. 2004, vol. 12, issue 4, s. 375-379. DOI: 10.1023/B:INTS.0000042335.65518.11. Dostupné z:
<http://link.springer.com/10.1023/B:INTS.0000042335.65518.11>
9. Birchall, J.D., Howard, A.J., and Kendall, K. : *Flexural strength and porosity of cement*. *Nature* (1981), 289(29), 388-390.
10. EKINCIIOGLU, O a kol.: Optimization of material characteristics of macro-defect free cement: Modification of Interfaces in Cement Composites by Polymer Grafting. *Cement and Concrete Composites*. [online]. 2012, vol. 34, issue 4, s. 556-565. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2011.11.003. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946511002046>
11. BENNETT, David. *Innovations in concrete*. London: Thomas Telford, 2002, 369 p. ISBN 978-072-7720-054.
12. ALFANI, R. a kol.: Binder Distribution in Macro-Defect-Free Cements: Relation between Percolative Properties and Moisture Absorption Kinetics. *Journal of Materials Science*. [online]. 1994, vol. 34, issue 23, s. 5683-5687. DOI: 10.1023/A:1004701529490. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1004701529490>
13. DONATELLO, S. a kol.: Recent developments in macro-defect-free (MDF) cements. *Construction and Building Materials*. [online]. 2009, vol. 23, issue 5, s. 1761-1767. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2008.09.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061808002687>

14. DESAI, P. G. a kol.: Unreacted cement content in macro-defect-free composites: impact on processing-structure-property relations. *Journal of Materials Science*. [online]. 1994, vol. 29, issue 24, s. 6445-6452. DOI: 10.1007/BF00354002. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00354002>
15. LEWIS, J. A. a kol.: Binder Distribution in Macro-Defect-Free Cements: Relation between Percolative Properties and Moisture Absorption Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*. [online]. 1994, vol. 77, issue 3, s. 711-716. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb05354.x. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05354.x>
16. DESAI, P. G. a kol.: Unreacted cement content in macro-defect-free composites: impact on processing-structure-property relations. *Journal of Materials Science*. [online]. 1994, vol. 29, issue 24, s. 6445-6452. DOI: 10.1007/BF00354002. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00354002>
17. DRÁBIK, M. a kol.: Macro defect free materials; the challenge of mechanochemical activation. *Ceramics: Silikáty*. Praha: Academia, [online]. 2012, roč. 56, č. 4, s. 396-401.
18. DI MAGGIO, R. a kol.: Macrodefect-Free Cements: The Effect of Chemical Composition on Microstructure. *Chemistry of Materials* [online]. 2001, vol. 13, issue 11, s. 4335-4341. DOI: 10.1021/cm010197+.
19. SANTOS, R.S. a kol.: Macro-defect free cements Influence of poly(vinyl alcohol), cement type, and silica fume: The Effect of Chemical Composition on Microstructure. *Cement and Concrete Research*. [online]. 1999, vol. 29, issue 5, s. 747-751. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00070-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699000708>
20. AMORE BONAPASTA, A. a kol.: Cross-Linking of Poly(vinyl alcohol) Chains by Al Ions in Macro-Defect-Free Cements: A Theoretical Study. *Chemistry of Materials*. [online]. 2000, vol. 12, issue 3, s. 738-743. DOI: 10.1021/cm990475t. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm990475t>
21. POPOOLA, O. a kol.: High-resolution electron microscopy and microchemical characterization of a polyvinyl alcohol acetate/calcium aluminate composite (macro-defect-free cement): A Theoretical Study. *Ultramicroscopy*. [online]. 1991, vol. 37, 1-4, s. 318-325. DOI: 10.1016/0304-3991(91)90029-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0304399191900296>
22. DRABIK, M a kol.: Changes of thermal events of macrodefect-free (MDF) cements due to the deterioration in the moist atmosphere: impact on processing-structure-property relations. *Cement and Concrete Research*. [online]. 2001, vol. 31, issue 5, s. 743-747. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00488-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884601004884>
23. CHANDRASHEKHAR, G. V. a kol.: Polymer impregnation of macro-defect-free cements: impact on processing-structure-property relations. *Journal of Materials Science*. [online]. 1989, vol. 24, issue 9, s. 3353-3355. DOI: 10.1007/BF01139064. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01139064>
24. LEWIS, J.A. a kol.: Effects of an organotitanate cross-linking additive on the processing and properties of macro-defect-free cement: impact on processing-structure-property relations. *Advanced Cement Based Materials*. [online]. 1995, vol. 2, issue 1, s. 2-7. DOI: 10.1016/1065-7355(95)90033-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/1065735595900330>

25. TITCHELL, I. a kol.: Environmental degradation of macrodefect-free cements: impact on processing-structure-property relations. *Journal of Materials Science*. [online]. 1991, vol. 26, issue 5, s. 1199-1204. DOI: 10.1007/BF00544455. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00544455>
26. BIRCHALL, J. D. a kol.: Cement in the Context of New Materials for an Energy-Expensive Future: impact on processing-structure-property relations. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. [online]. 1983, vol. 310, issue 1511, s. 31-42. DOI: 10.1098/rsta.1983.0063. Dostupné z: <http://rsta.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rsta.1983.0063>
27. RUSSELL, P.P. *Processing Studies of Macro-Defect-Free Cement and Investigation of Chemical Modifiers to Improve the Water Resistance of the Composite*. University of Illinois at Urbana-Champaign, 1991, 310 s.
28. MCHUGH, A.J. a L.S. TAN. Mechano-chemical aspects of the processing/property/structure interactions in a macro-defect-free cement. *Advanced Cement Based Materials*. [online]. 1993, vol. 1, issue 1, s. 2-11. DOI: 10.1016/1065-7355(93)90003-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/1065735593900037>
29. ŠOUKAL, F. *Úloha povrchově aktivních systémů v přípravě cementových hydratovaných materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická: 2007. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
30. ŠOUKAL, F. et al. *Macrodefect-free (MDF) cementy-review*. 1-2. Praha: Vydavatelství SILIKA, 2007, s. 45-50. ISSN 1213-3930.
31. DRABIK, M., S.C. MOJMUDAR a R.C.T. SLADE. Prospects of novel macro-defect-free cements for the new millenium. *Ceramics - Silikáty* [online]. Říčany: SK Press, 2002, roč. 46, s. 68-73 [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: http://www.ceramics-silikaty.cz/2002/pdf/2002_02_068.pdf
32. HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s. ISBN základy technologie silikátů.
33. TAYLOR, Harry F. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: Telford, 1997, xviii, 459 s. ISBN 07-277-2592-0.
34. BUCHEL, K.H.. *Industrial inorganic chemistry*. 2nd, completed rev. ed. New York: Wiley-VCH, 2000, xxv, 642 p. ISBN 35-272-9849-5.
35. Anorganická pojiva. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#cementy
36. Calcium Aluminate Cements: Hydration of Calcium Aluminate Cements. MYERS, P. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1646>
37. SCRIVENER, Karen L., Jean-Louis CABIRON a Roger LETOURNEUX. High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 1999, vol. 29, issue 8, s. 1215-1223 [cit. 2013-12-01]. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00103-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884699001039>
38. DEMERLIS, C.C, D.R SCHONEKER a Roger LETOURNEUX. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology* [online]. 2003, vol. 41, issue 3, s. 319-326 [cit. 2013-12-01]. DOI: 10.1016/S0278-6915(02)00258-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278691502002582>

39. BAKER, Maribel I., Steven P. WALSH, Zvi SCHWARTZ a Barbara D. BOYAN. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [online]. 2012, 100B, issue 5, s. 1451-1457 [cit. 2013-12-01]. DOI: 10.1002/jbm.b.32694. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.b.32694>
40. TAMAKI, R a Y CHUJO. Synthesis of poly(vinyl alcohol) / silica gel polymer hybrids by in-situ hydrolysis method. *Applied Organometallic Chemistry*. 1998, roč. 12, 10-11, s. 755-762.
41. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
42. X-ray Photoelectron Spectroscopy. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: <http://www.elettra.trieste.it/lightsources/labs-and-services/surface-lab/x-ray-photoelectron-spectroscopy.html>
43. BAGUS, Paul S., Eugene S. ILTON a Connie J. NELIN. The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties. *Surface Science Reports* [online]. 2013, vol. 68, issue 2, s. 273-304 [cit. 2013-12-01]. DOI: 10.1016/j.surfrep.2013.03.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572913000125>
44. SEZEN, Hikmet, Sefik ILTON a Connie J. NELIN. XPS for chemical- and charge-sensitive analyses: Insights into materials properties. *Thin Solid Films* [online]. 2013, vol. 534, issue 2, s. 1-11 [cit. 2013-12-01]. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609013002253>
45. X-rays. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: <http://www.arpana.gov.au/radiationprotection/basics/xrays.cfm>
46. MARX, D. Operating principles of the Concentric Hemispherical Analyzer. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: http://bama.ua.edu/~surfspec/cha_details.htm
47. BRIGGS, David. *Practical Surface Analysis: auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2 ed. Chichester: John Wiley, 1990, 657 s. ISBN 04-719-5340-7.
48. SMART, R.a kol.: X-ray Photoelectron Spectroscopy. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: http://mmrc.caltech.edu/SS_XPS/XPS_PPT/XPS_Slides.pdf
49. DUTROW, B. L. a CH.M. CLARK. X-ray Powder Diffraction (XRD). [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
50. SURYANARAYANA, C a M NORTON. *X-Ray diffraction: a practical approach*. New York: Plenum Press, c1998, xiii, 273 p. ISBN 03-064-5744-X.
51. PTÁČEK, Petr, Tomáš OPRAVIL, František ŠOUKAL, Jaromír HAVLICA, Jiří MÁŠILKO a Jaromír WASSERBAUER. Preparation of dehydroxylated and delaminated talc: Meta-talc. *Ceramics International*. 2013, vol. 39, issue 8, s. 9055-9061. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.04.109.
52. KALINA, Lukáš, Jiří MÁŠILKO a František ŠOUKAL. XPS characterization of polymer-monocalcium aluminate interface. 2014. [Article under review].
53. KALINA, Lukáš, David MATOUŠEK a František ŠOUKAL. Utilization of XPS analysis for the characterization of mechanochemical activation in polymer-cement composite materials. In: *International Conference of Research Institute of Building Materials, JSC*. Brno, 2014.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|-------------|--|
| AAM | akrylamid |
| AO | atomový orbital |
| BA/AN | butylakrylát/akrylonitril |
| $C_{12}A_7$ | $12CaO \cdot 7Al_2O_3$; mayenit |
| C_2AH_8 | $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ |
| C_2AS | $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; gehlenit |
| C_2S | $2CaO \cdot SiO_2$; belit |
| C_3AH_6 | $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ |
| C_4AF | $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; brownmillerit |
| C_6A_2F | $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ |
| CA | $CaO \cdot Al_2O_3$ |
| CA_2 | $CaO \cdot 2Al_2O_3$; grossit |
| CAH_{10} | $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ |
| CAC | vápenato-hlinitanový cement |
| DLD | detektor se zpožděním linií |
| FWHM | celková šířka v polovině maxima |
| HPMC | hydroxypropylmethyl celulóza |
| MDF | macro-defect-free |
| OPC | běžný portlandský cement |
| PA | polyamid |
| PAA | polyakrylamid |
| PBA | polybutylakrylát |
| PMMA | polymethylmetakrylát |
| PoIC | polymerem impregnované cementy |
| PoMC | polymerem modifikované cementy |
| PP | polypropylen |
| PS | polystyren |
| PVC | polyvinylchlorid |
| PVAc | polyvinylacetát |
| PVAI (PVA) | polyvinylalkohol |
| SAC | sulfoaluminátový cement |
| SACP | kopolymer styrenu a akrylonitrilu |
| SAFB | sulfoaluminát-ferrit-bellit |
| SAXS | small-angle-x-ray scattering |
| SEM | rastrovací elektronová mikroskopie |
| w/c | vodní součinitel |